

ANTONIO LUIS MACHADO GUIMARÃES

Licenciado em Philosophia Natural

Accões catalyticas



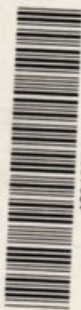
Propriedade e edição do auctor

COIMBRA
Imprensa da Universidade
1907

Sala 5
Gab. —
Est. 56
Tab. 20
N.º 3

Sala 5
Gab. —
Est. 56
Tab. 20
N.º 3

UNIVERSIDADE DE COIMBRA
Biblioteca Geral



1301088672

R. 4672

DISSERTAÇÃO INAUGURAL

1906-1907

b 14254670



A MEUS PAES



Faint, illegible text or markings, possibly a date or reference number, located below the watermark.

PREFACIO

Depois d'um immerecido descredito, que durou mais de meio seculo, as acções catalyticas recommencaram a ser estudadas em face das leis da chimica moderna por sabios como um Ostwald e um Bredig, adquirindo uma tal generalidade e predominio que parecem querer avassalar todos os ramos da chimica actual.

Um novo campo de acção se abre assim á iniciativa do homem de sciencia, que, em vez de se limitar só ao aperfeiçoamento da obra já feita, como succede hoje tanto nos estudos positivos, se pode abalançar á sempre attrahente conquista nos dominios do desconhecido.

São já numerosas as applicações scientificas dos resultados obtidos. Toda a physiologia virá a ser talvez reductivel ao estudo d'esta classe d'acções. O emprego therapeutico das soluções metalicas colloidaes, actuando catalyticamente, tem adquirido ultimamente uma grande importancia. Sob o ponto de vista propriamente industrial, a nova preparação do acido

sulfurico, feita hoje em larga escala pela «*Badische Anilin — und Soda-Fabrik*», consiste na oxydação catalytica do gaz sulfuroso em presença do amianto platinado. Esta producção tornou-se tão economica que a mesma fabrica destruiu as suas antigas camaras de chumbo. Um dos maiores triúmphos da industria allemã moderna, a synthese do anil, comprehende como importante factor uma nova catályse: a oxydação da naphtalina pelo acido sulfurico, em presença do mercurio. Se advertirmos mais que o agente catalytico representa o grande economizador de tempo, e que essa economia se obtem sem dispendio de energia e portanto *gratis*, na phrase de Ostwald, melhor se comprehenderá o seu valor technico.

Desnecessario se nos figura pois o insistir sobre o alcance de semelhante estudo. Notaremos somente que, muito copiosa já, devido aos trabalhos d'uma phalange de investigadores que seguem no caminho traçado pelo grande chimico allemão, a bibliographia d'este assumpto se acha fragmentada e dispersa.

No estado actual da sciencia não constituem ainda estes estudos de hontem uma verdadeira doutrina, e a

maioria dos livros de ensino não lhes dedica sequer um capitulo.

É possível que de futuro, uma vez conhecido o seu mecanismo, muitas d'estas acções entrem na classe das reacções normaes, como succede hoje para tantas reacções cyclicas em que se não falla já de catályse; mas esta denominação, chamando a attenção para uma classe de phenomenos mal conhecidos, não perde por isso nada da sua valia.

Dividimos o estudo, que a seguir fazemos das acções catalyticas, em duas partes.

Na primeira parte, que intitulamos «*Generalidades sobre a catályse*», começamos por expor rapidamente a historia da catályse, as differentes phases por que passaram estes estudos desde Berzelius até hoje, enumerando logo depois os mais importantes catalysadores conhecidos. Segue-se uma breve exposição das diversas theorias sobre este assumpto, se tal nome se pode dar ás numerosas explicações que, mais ou menos uteis sob o ponto de vista pratico, võem, desde o inicio d'estes estudos, sendo aventadas para cada caso especial. O estudo positivo, que, dirigindo-nos sobretudo pela orientação de Ostwald, fazemos

por fim sobre a catályse, feça por algumas applicções de character scientifico, que visam a patentear a sua magnitude.

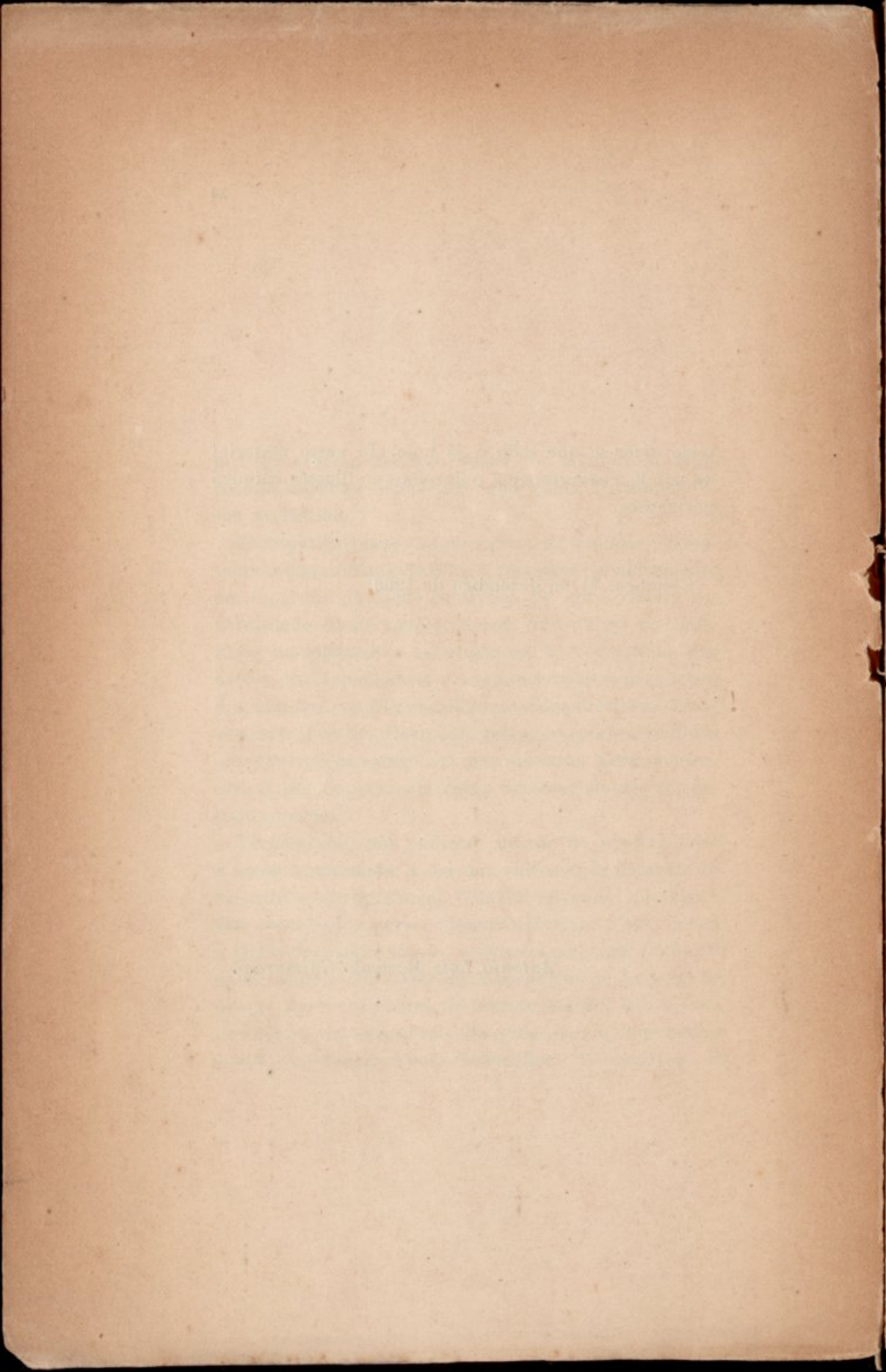
Na segunda parte «*Alguns casos de catályse*», adoptando a classificação de Simon, tratamos primeiramente em separado da acção catalytica da agua, vista a generalidade d'este agente, depois da catályse nas misturas homogeneas e heterogeneas, e, por ultimo, das acções, tão semelhantes e a tantos respeitos parallelas, das soluções metallicas colloidaes e das diástases. Estas acções podem theoreticamente julgar-se comprehendidas entre as acções catalyticas nas misturas heterogeneas, mas a sua importancia exige necessariamente um estudo especial.

Terminando, não podemos deixar de prestar aqui a nossa homenagem a um dos vultos mais notaveis da sciencia contemporanea, Wilhelm Ostwald, que tanto tem contribuido para o desenvolvimento d'essa joven e já tão fecunda sciencia, a chimica-physica. Dedicando-se desde a fundação do laboratorio de Leipzig ao estudo das velocidades de transformação, isto é, aos problêmas de tempo, foi elle quem deu o impulso ao estudo verdadeiramente scientifico da catályse. E

pode dizer-se que todo o já hoje tão vasto material de estudo a este respeito, o devemos ao illustre chimico germanico.

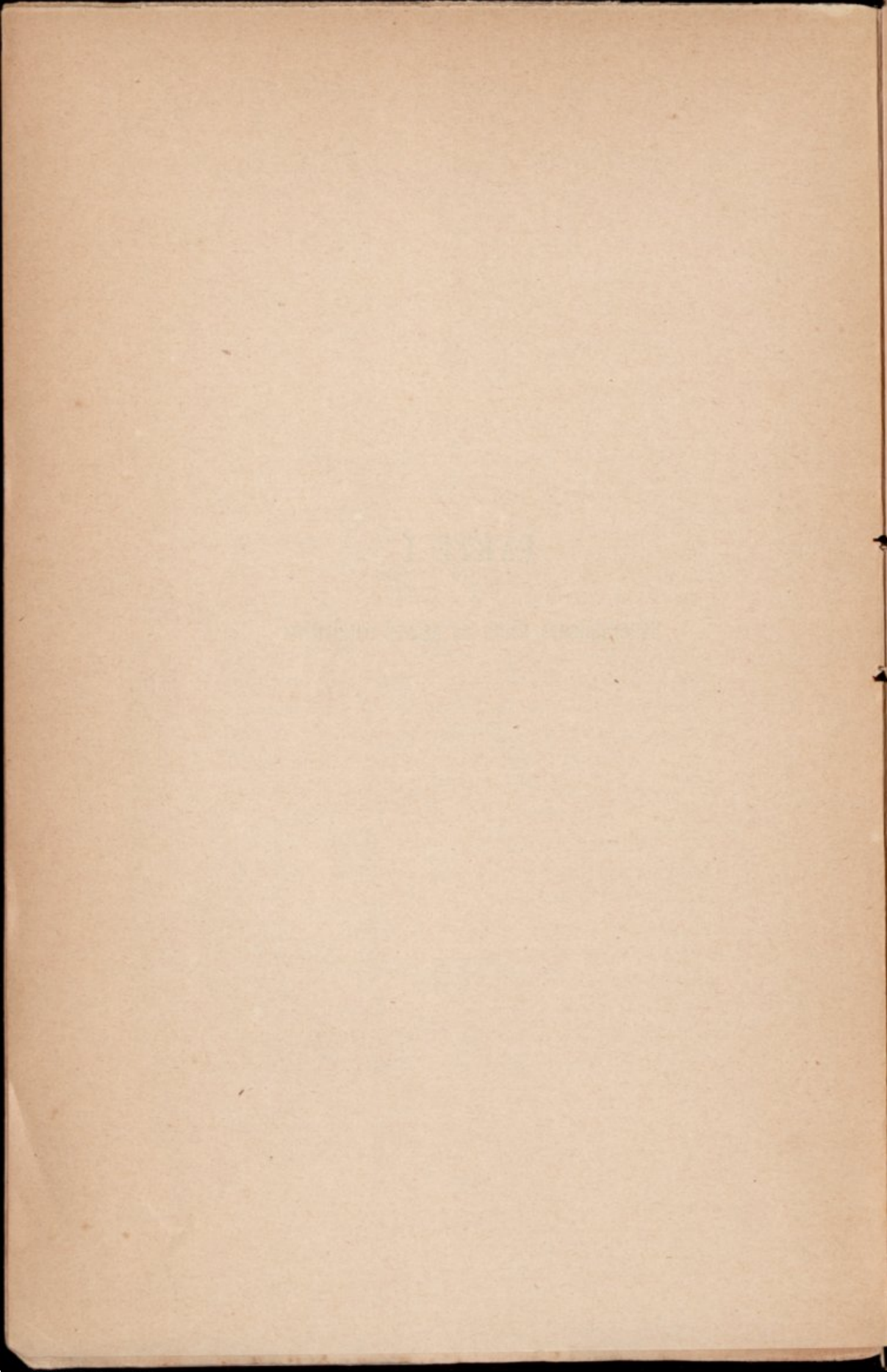
Coimbra, 31 de dezembro de 1906.

Antonio Luis Machado Guimarães.



PARTE I

Generalidades sobre as acções catalyticas



A catálise na historia da chimica

Foi Berzelius (1835) quem, depois dos trabalhos de Mitscherlich sobre a formação do ether em presença do acido sulfurico, creou o termo de catálise.

Já a esse tempo era com effeito conhecido um grande numero de reacções analogas, apresentando uma propriedade commum: a de serem favorecidas ou, como então se julgava, provocadas por substancias que não appareciam nos productos finaes da reacção e que, depois d'esta concluida, se observavam inalteradas.

Eram, por ordem chronologica:

1.º A formação do acido sulfurico, a partir do gaz sulfuroso, agua e ar, em presença de vapores rutilantes. Foi uma descoberta do acaso. Obtinha-se o gaz sulfuroso necessario, queimando directamente o enxofre; este gaz sulfuroso era em seguida misturado em grandes frascos com vapor d'agua e ar, e, pela oxydação lenta do acido sulfuroso resultante, ia-se formando muito vagarosamente acido sulfurico. Aconteceu que, para activar a combustão do enxofre,

se lhe adicionou salitre, notando-se desde logo uma aceleração consideravel do processo chimico.

Clément e Desormes (1806) mostraram depois que esta influencia estava directamente ligada á presença dos vapores rutilantes.

Tal foi a origem do actual processo de fabrico do acido sulfurico nas camaras de chumbo.

2.º A transformação do amido em dextrina e assucar, observada primeiro em presença d'acidos diluidos por Kirchoff (1811) e mais tarde em presença d'um fermento chimico, a amylase.

3.º A acção da esponja de platina sobre misturas gazosas combustiveis [Davy (1816) e Döbereiner (1822)].

4.º A decomposição da agua oxygenada em presença de metaes, oxydos e fibrina [Thenard (1818)].

5.º Finalmente, a formação do ether, atraz mencionada.

Creando esta palavra catályse (do grego *καταλύω*, eu destruo), Berzelius prestou um alto e relevante serviço á sciencia, qual foi o de reunir debaixo d'uma designação commum phenomenos dispersos, chamando ao mesmo tempo a attenção dos chimicos para um grande numero de reacções semelhantes, que até então tinham sido estudadas separada e independentemente.

Mas o illustre chimico não se limitou a isso. Foi mais longe, pretendendo definir as acções catalyticas. Diz Berzelius: «A força catalytica parece consistir verdadeiramente no facto de, pela sua presença e não pelas suas affinidades, certos corpos serem susceptiveis de despertar affinidades latentes, á temperatura con-

siderada, de maneira que num composto dado os elementos se alliam noutras proporções, para que se dê uma saturação electro-chimica mais completa».

Para elle portanto o agente catalytico não toma parte na reacção e a formação do acido sulfurico citada, na qual, segundo Clément e Desormes, se formam oxydos d'azote inferiores, não entraria propriamente nesta classe de acções. Esta dualidade, as acções chamadas de contacto e aquellas em que se formam combinações intermedias, manteve-se, como veremos, até aos nossos dias.

Berzelius foi o primeiro a declarar que d'este modo nada se explica e não se faz mais do que exprimir o modo como as coisas se passam. Fez tambem ver o perigo que adviria de querer explicar por meio de theorias abstractas phenomenos tão mal conhecidos ainda, pois d'esse modo se entravaria o caminho á experimentação.

Foi comtudo o que succedeu: os seus contemporaneos accusaram-no de não explicar absolutamente nada. E d'entre elles, Liebig, em especial, tentou dar uma explicação mecanica da catályse, admittindo hypotheticas vibrações atomicas.

Segundo elle, «esta causa é a capacidade que possui um corpo, que se encontra em via de decomposição ou synthese chimica, isto é, numa acção chimica, de comunicar a outro corpo com o qual se acha em contacto a mesma actividade chimica, ou de torná-lo apto a soffrer a mesma transformação chimica que elle proprio soffre.»

Naegeli explicava d'um modo analogo as reacções provocadas pelos fermentos organizados, admittindo que as vibrações do protoplasma se communicam á substancia organica decomponivel, rompendo-se as ligações inter-moleculares d'esta ultima, visto as suas moleculas estarem por sua vez animadas de vibrações de forma e frequencia diversas.

Na discussão suscitada entre Liebig e Berzelius, debalde este mostrou, respondendo á arguição de Liebig de que os phenomenos ficavam por explicar, que não fôra seu intento explicá-los, mas unicamente systematizar os conhecimentos de então a tal respeito. Por seu turno, as metaphysicas especulações de Liebig nada mais adiantaram do que lançar o descredito sobre esta classe de phenomenos, protelando durante meio seculo o seu estudo! Effectivamente foi só em 1894 que Ostwald, em face das leis da cinetica e dynamica chemicas, devidas principalmente a Guldberg e Waage, Van't Hoff e ao proprio Ostwald, estudou d'uma maneira positiva a influencia dos agentes catalyticos sobre a velocidade e equilibrio das reacções. E, como teremos occasião de ver no decurso do nosso trabalho, este estudo tornou-se dos mais fecundos pelas suas multiplas applicações, desinvolvendo-se de então para cá rapidamente a doutrina da catályse.

Mais uma vez aqui a modesta pergunta «como?» se substituiu com vantagem á sempre insatisfeita interrogação «porque?», como succede a cada passo em materia de sciencia.

A definição que demos das acções catalyticas no principio do capitulo não é estrictamente exacta. O facto, signalado já por Clément e Desormes, de uma pequena porção do catalysador ser sufficiente para transformar quantidades indeterminadas das substancias reagentes, não existindo por conseguinte nenhuma proporção entre o catalysador e a substancia ou substancias transformadas, não é sempre exacto. Tal facto é correlativo da circumstancia, referida na definição, do agente catalytico se encontrar inalterado depois da reacção e portanto apto a actuar outra vez sobre novas porções dos corpos que reagem. Ora, em muitos casos, a actividade d'este agente encontra-se modificada após a reacção, como succede com a platina, cuja actividade diminue sensivelmente depois de ter actuado durante um certo tempo sobre a mistura detonante, e é o caso normal para a acção das diástases.

A causa d'esta modificação nem sempre é facil de indicar.

Umaz vezes, e parece ser este o caso para a platina, o agente forma com um ou mais dos corpos primitivos uma combinação estavel, inactiva. Outras vezes, um dos productos da reacção actua por seu turno catalyticamente sobre ella, accelerando-a ou retardando-a, e diz-se então que ha auto-catályse, positiva ou negativa, podendo esta ultima ser resultante da destruição da actividade do agente por esse producto. Pode tambem essa mesma actividade decrescer gradualmente com o tempo por causas indepen-

dentes do phenomeno chimico, como succede com algumas enzymas. Finalmente o catalysador pode dar com um dos corpos da reacção um composto mais activo.

Todos estes factos nos levam á conclusão de que a noção apresentada não é geral, podendo a reacção não ser illimitada e a acção catalysadora depender das quantidades dos corpos que se transformam, bem como da quantidade do agente catalytico [V. Henry ⁽¹⁾].

A definição complica-se pois, e, não sendo facil dar uma outra, abrangendo todos os casos precedentes, digamos antes de mais nada qual é a interpretação positiva que Ostwald dá d'estes phenomenos.

As leis da energetica exigem que todas as transformações chemicas, que se operam com diminuição na energia livre (parcèlla da energia total convertivel em trabalho, dos corpos reagentes, se effectuem espontaneamente, posto que por vezes a sua velocidade seja tão pequena que escapa aos nossos meios de mensuração.

O papel do catalysador reduz-se pois em taes casos a uma simples accelleracção (ou retardamento) do processo chimico. Por outro lado, as reacções a que corresponde um augmento de energia livre, só podem realizar-se com o auxilio d'uma energia estranha,

⁽¹⁾ *Lois générales de l'action des diastases*, pag. 7.

nunca de per si sós. Taes transformações não podem ser provocadas pela presença d'um catalysador ; com effeito, sendo o regresso do systema ao estado inicial acompanhado de producção de trabalho, visto que a energia livre diminue, resultava que o systema permitiria a producção illimitada de trabalho á custa da energia ambiente sem dispendio de energia, o que vae de encontro ao segundo principio da thermodynamica.

D'um modo geral, só podem conseguintemente ser influenciadas por agentes catalyticos reacções que decorram já na sua ausencia.

Fica assim justificada a definição de Ostwald :

«Catalysador é qualquer corpo que, sem apparecer nos productos finaes d'uma reacção chimica, modifica a sua velocidade» (1).

A libertação de energia que acompanha uma reacção catalytica, não é, como se vê, provocada pelo agente acelerador, que nisto se distingue dos verdadeiros agentes libertadores de energia de que vamos dar uma ideia para evitar confusões.

A introdução numa solução sobresaturada d'um germen crystalino da substancia dissolvida ou d'outra, isomorpha d'essa, origina uma precipitação immediata.

Dadas certas condições, esta solução manter-se-hia indefinidamente em equilibrio, e por isso o germen

(1) *Ueber Katalyse. Zeit. f. Electrochem.*, 1901, pag. 998.

crystalino, representando o estímulo ou excitação do phenomeno, constitue um verdadeiro agente libertador.

Quando um systema não se pode transformar noutro senão com o auxilio d'uma energia extranha, diremos com Ostwald que elle se encontra em equilibrio estavel.

O caso precedente d'uma solução sobresaturada é um caso de estabilidade muito especial, por isso que, para o systema se transformar, basta a presença d'um agente excitador que, embora forneça uma certa quantidade de energia para a transformação se realizar, é caracterizado pelo facto de não existir relação alguma quantitativa entre essa energia e o effeito produzido. Por isso Ostwald denomina metastaveis esses equilibrios e compara-os, ainda que com certas restricções, ao equilibrio estavel apresentado por um cylindro muito alto assente sobre uma das suas bases.

É sobre os systemas instaveis, ou mais exactamente em via de transformação, ainda que quasi sempre em equilibrio apparente, que podem actuar os catalysadores. Embora não forneçam energia á transformação, nota-se uma dependencia intima entre a acceleração produzida e a quantidade do catalysador.

Uma imagem expressiva tornará mais frizantes estas mesmas particularidades e differenças entre as duas classes de agentes. Supponhamos um corpo situado no cimo d'um plano inclinado e retido por um calço qualquer. Removendo este, originar-se-ha a queda do corpo

e o effeito produzido será sempre o mesmo, qualquer que seja o esforço empregado, para affastar o obstaculo. A sua remoção constitue pois um verdadeiro estimulo do phenomeno.

Se o angulo do plano inclinado for pequeno, o corpo descera lentamente, em consequencia do attrito. Se agora se applicar na superficie de rolamento uma certa quantidade de gordura, a velocidade de descida será maior, sem que comtudo a energia libertada na queda augmente. A gordura funciona aqui á maneira d'um catalysador, não fornecendo energia ao phenomeno e sendo o effeito produzido tanto maior, quanto maior for, até certo ponto, a porção que d'ella se empregar.

Os catalysadores não são pois verdadeiras causas de phenomenos, como o não são tambem, no conceito de Mayer, os agentes libertadores de energia, porquanto, para o mesmo auctor, a causa d'um phenomeno B é sempre outro phenomeno A. B é uma [transformação de A e representa quantitativamente a sua energia.

A distincção entre os diversos agentes, atraz mencionados, embora theoreticamente simples como se vê do que fica dito, é por vezes difficil de estabelecer na pratica; e não admira que muitos auctores confundam as differentes classes de phenomenos, que esses agentes determinam, nalguns casos mais delicados.

Ficam assim definidas positivamente as acções catalyticas, e esta definição, assentando num factor que nos é accessivel, a velocidade, permite proceder a medidas quantitativas exactas. D'ahi a sua importancia.

Não quer isto dizer que tal hypothese de ser perturbada só a velocidade seja unanimemente aceite; pelo contrario, tem encontrado varios contradictores, os quaes, como Conroy e Kolhn, reconhecendo a sua importancia prática, apresentam contra ellas algumas objecções. Á falta d'outra que melhor se preste ao estudo da catályse, adoptaremos no que se segue a definição de Ostwald.

Catalysadores

Parece, diz Ostwald, que não ha reacção alguma que não possa ser influenciada catalyticamente, e nenhuma substancia chimica, elementar ou complexa, que não possa tornar-se num agente catalytico. Tem-se observado, com effeito, sempre que se procede a medidas de velocidade de reacção, que tal velocidade é invariavelmente perturbada pela presença de qualquer corpo estranho, que não tome parte no processo chimico. Simplesmente o grau d'essa perturbação é que é muito diverso. Nuns casos, uma pequena quantidade da substancia estranha é sufficiente para modificar d'um modo consideravel a marcha da reacção, parecendo mesmo por vezes provocá-la; noutros, uma grande porção da substancia modifica ligeiramente o decurso do phenomeno chimico.

Só nas primeiras condições é que ordinariamente costuma dizer-se que ha catályse; mas sendo a differença apenas quantitativa, esta palavra deve generalizar-se, abrangendo todos os casos citados.

Á segunda categoria de catalysadores pertencem, por exemplo, os dissolventes. Os trabalhos de Menschutkin provam na verdade que certas reacções se realizam com velocidades diversas, conforme o dissolvente das substancias reagentes.

Absurdo seria portanto pretender dar aqui, em vista das considerações precedentes, uma resenha completa das substancias catalyticas. Limitar-nos-emos a citar algumas substancias mais importantes e conhecidas entre as da primeira categoria.

Estas podem ser solidas, liquidas ou gazosas.

As reacções favorecidas podem ser variadissimas como combinações, decomposições, substituições, reduções e oxydações. Verificou-se tambem que um dado systema pode soffrer transformações diversas sob a influencia de agentes diferentes.

Entre os agentes, cujo campo de acção é muito vasto, destacam-se os iões de hydrogenio H^+ e os iões oxhydrylos $(OH)^-$.

Muitas decomposições hydrolyticas são favorecidas pela presença dos primeiros d'estes iões. Assim a inversão do assucar de canna, a transformação do amido em dextrina e assucar, a saponificação das gorduras são outras tantas reacções favorecidas pelos iões H^+ ; os iões $(OH)^-$ aceleram, por exemplo, a transformação da albumina em albumoses, a modificação da hyoseyamina em atropina, etc.

Os iões de ferro, de manganeseio, favorecem igualmente muitas reduções e oxydações.

Os metaes, em geral, desempenham pelo seu con-

tacto, e actuando pela sua superficie, um papel analogo. D'ahi resulta a sua grande actividade, quando finalmente divididos. Particularmente activos são a platina e os metaes da sua familia.

Têm tambem sido estudadas as acções do palladio, do nickel, do cobalto, do ferro, do cobre e do mercurio.

Tambem se produzem reacções semelhantes em presença de oxydo metallicos; exemplo: a preparação do oxygenio a partir do chlorato de potassio em contacto com o bioxydo de manganésio.

Quanto aos agentes gazosos, já citamos os oxydos de azote que servem de vehiculo ao oxygenio na preparação do acido sulfurico pelo processo das camaras de chumbo.

Muitas reacções não se produzem, ou melhor, parece não se produzirem, se os corpos reagentes forem absolutamente puros. D'entre as impurezas que assim desempenham o papel de catalysadores, a mais importante é constituída por vestigios de vapor d'agua.

O gaz detonante (mistura de 2 vol. de H e 1 vol. de O) não explode á passagem da faisca electrica, quando completamente sêcco. D'uma maneira analoga, o chloro de ammonio não se dissocia, mesmo a altas temperaturas, se não contiver vestigios de vapor d'agua: a sua distillação torna-se pois praticavel. Outro tanto succede com o phosphoro, que se pode distillar numa atmospheria de oxygenio absolutamente sêcco, apagando-se tambem nella o potassio inflammado, se se encontrar nas mesmas condições. Igualmente o chloro

e o hydrogenio não se combinam, sem a presença de agua.

Entre as reduções favorecidas por metaes, é notavel a decomposição da agua oxygenada. Já em 1836 Berzelius fizera notar o parallelismo que existe entre a acção de contacto de platina, na decomposição da agua oxygenada, e o modo por que actuam os fermentos soluveis.

Esta decomposição é de facto favorecida por todas as enzymas e foi considerada por Schönbein como o prototypo das fermentações.

Como o metal actua pela sua superficie, é impossivel preparar mecanicamente quantidades equivalentes, por quanto pesos iguaes do metal, assim dividido, apresentam superficies de contacto differentes.

Para a dosagem d'este e d'outros metaes, nos seus estudos de cinetica chimica, recorreu Bredig a um processo especial.

Esse auctor faz jorrar o arco voltaico entre electrodos do metal, cuja acção se quer estudar, de baixo de agua muito pura, addicionada d'um vestigio de potassa. Obtem-se assim um liquido escuro, contendo em suspensão particulas macroscopicas do metal estudado.

Filtrando em seguida, resulta uma «solução», diversamente corada segundo os casos, composta tambem de finas particulas em suspensão, mas invisiveis, mesmo com os mais fortes augmentos, e portanto de apparencia homogenea.

Que essas soluções são realmente misturas hetero-

geneas, prova-o o facto de todas ellas apresentarem o chamado phenomeno de Tyndall, da inhomogeneidade optica, propria dos meios heterogeneos: um raio de luz, atravessando-as, torna-se visivel lateralmente por diffusão; o mesmo raio luminoso acha-se polarizado, ao emergir.

Hoje, com o auxilio da ultramicroscopia (1), podem

(1) Uma particula extremamente pequena, inferior ao limite de visibilidade, apresenta, quando illuminada, o phenomeno conhecido da diffração. Ella deve pois apparecer no campo do microscopio, qualquer que seja a sua forma real, como um circulo luminoso, se a fizermos destacar sobre um fundo escuro. Para isso Siedentopf e Zsigmondy illuminam a substancia a observar horizontalmente, de maneira a não entrar no objectivo do microscopio nenhum raio illuminante directo.

O methodo d'estes auctores é porém custoso, e O. Scarpa, ideou uma disposição experimental que se pode applicar a qualquer microscopio. Nos bordos do orificio central da plataforma do microscopio appoia-se um pequeno prisma de reflexão total, cuja face superior é de forma circular.

O microscopio assenta sobre uma base em forma de banca com uma regua lateral sobre que escorregam dois supportes: um d'um espelho movel e outro d'um diaphragma-iris.

O fasciculo illuminante atravessa lateralmente o diaphragma-iris, reflecte-se no espelho, incide normalmente sobre uma das faces do prisma e vae soffrer uma reflexão total na superficie extrema da lamella. Como foco illuminante pode servir uma lampada de incandescencia de Nernst.

A observação das soluções colloidaes revelou nellas myriades de pontos luminosos dotados d'um vivo movimento browniano. O diametro minimo das particulas observadas é segundo os mesmos auctores de $0,3 \times 10^{-6}m$.

reconhecer-se mesmo essas particulas, que se manifestam por pontuações brilhantes no campo do instrumento.

Taes soluções são chamadas soluções metallicas colloidaes, que tomam igualmente o nome de hydrosoes, em contraposição a hydrogel, forma gelatinosa do colloide precipitado. Não são verdadeiras soluções, como tambem o mostra o facto do ponto de congelação e as outras constantes physicas do dissolvente não soffrem modificação.

Os colloides não atravessam, como se sabe, as membranas vegetaes ou animaes. Esta circumstancia é aproveitada para expurgar as suas soluções por dialyse dos electrolytos que as acompanham sempre, quando preparadas por processos chimicos.

É contudo impossivel separar completamente taes impurezas, porquanto uma parte do electrolyto fica ligada indissolvelmente ao colloide. A estas ligações que os colloides contraem com outros corpos, ligações intermedias entre a dissolução e a verdadeira combinação chimica, costuma dar-se o nome de combinações de absorpção.

Fazendo passar uma corrente electrica atravez d'uma d'estas soluções, apparece após algum tempo uma zona clara junto de um dos electrodos, e a solução escurece correlativamente na proximidade do outro até se depositar o metal. Ha pois transporte das particulas numa unica direcção e tudo se passa como se essas particulas colloidaes possuissem uma certa carga electrica. D'aqui a divisão dos colloides em

positivos e negativos, sendo o numero d'estes muito maior.

Podem tambem preparar-se, como já dissemos, por diversos processos chimicos. Zsigmondy obtem, por exemplo, a de ouro pela reduçãõ do chloreto AuCl_3 , $\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ pelo aldehyde formico em presença d'um pouco de carbonato de potassio. A soluçãõ preparada pelo processo electrico é perfeitamente identica á anterior, apresentando uma bella côr vermelho-purpura.

São em geral bastante estaveis, podendo conservar-se durante muito tempo sem descoloraçãõ, mas precipitam pela addiçãõ dos electrolytos. O que se referiu anteriormente a respeito da natureza d'estas soluções permite entrever uma explicaçãõ do phenomeno: as particulas electrizadas reunir-se-ão em torno dos iões de carga electrica contraria do electrolyto de maneira a neutraliza-los; se estes agglomerados attingirem uma grandeza sufficiente, forma-se então precipitado.

A dosagem faz-se evaporando a soluçãõ: fica o residuo metallico, que se pesa em seguida.

Correlativamente ao estado de grande divisibilidade em que se encontra o metal, a sua actividade catalytica augmenta d'um modo extraordinario.

Neste estado, a platina decompõe a agua oxygenada na diluiçãõ extrema d'um atomo-gramma por setenta milhões de litros d'agua.

O seu modo d'acçãõ approxima-as, conforme já notámos, d'outra classe de agentes, as enzymas.

Ainda não ha muito se fazia distincçãõ entre fer-

mentos organizados e enzymas. Estas são substancias soluveis, de composição analoga á das substancias proteicas, fabricadas por certos organismos unicellulares ou pelas cellulas dos organismos superiores, plantas ou animaes, capazes de provocar alterações de muitas substancias organicas.

As suas soluções são de natureza colloidal, estando a enzima em suspensão na agua, assumindo por vezes a forma de granulos, visiveis ao microscopio.

A sua composição não é ainda bem conhecida. Parecem ser, como dissemos, materias organicas, mas as impurezas dos productos obtidos, tão mal definidos que, na maioria dos casos, só é possível reconhecer uma enzima pela sua acção, não nos permitem d'um modo seguro fixar a sua composição.

Os fermentos organizados são cellulas vivas capazes de provocar em certos casos reacções analogas, e julgava-se que esta propriedade estava ligada ao protoplasma vivo, constituindo taes reacções um verdadeiro processo vital. Hoje, que se demonstrou que a integridade morphologica das cellulas não é indispensavel para o processo fermentativo, crê-se antes que o verdadeiro agente da fermentação é sempre uma enzima, fabricada pelo protoplasma cellular, podendo actuar dentro ou fóra d'este.

Para a fermentação alcoolica, por exemplo, não se conhecia diástase analoga á invertase, segregada pelo *saccharomyces cerevisiae* e que origina a inversão do assucar de canna. Dizia-se então que ella era provocada pelas cellulas vivas do fungo.

Mas Büchner (¹) preparou pelo esmagamento, sob altas pressões, do *saccharomyces* um extracto ou succo, capaz de dar logar á fermentação alcoolica. D'elle extrahiui a seguir uma diástase, gosando da mesma propriedade, e a que deu o nome de zymase.

Por outro lado, Bertrand, estudando o papel de algumas oxydases, demonstrou que a sua actividade catalytica está ligada á presença do manganésio. Segundo elle, as particulas do fermento soluvel servem apenas de supporte ao metal, e, generalizando, conclue que, sempre que uma actividade catalytica se manifesta, ella é devida á presença de metaes.

M. Trillat preparou uma oxydase artificial, empregando simplesmente saes organicos de manganésio, e, mais recentemente, misturando o metal a um albuminoide e provando assim que a actividade dos saes de manganésio resulta do estado colloidal em que se encontra o metal.

Mas não é só o manganésio que é dotado d'esta propriedade; muitos outros metaes a possuem, como, por exemplo, o ferro, cuja presença indispensavel na hemoglobina parece desempenhar um papel analogo.

Todas estas considerações esclarecem sensivelmente o facto da mineralização dos vegetaes e a existencia nestes de elementos como o ferro, o cobre, o mangane-

(¹) *Berich. d. deut. chem. Gesel.* — 30; 117, 1110 e 2668. 31; 209, 1084, 1190 e 1581. 32; 127.

sio, o iodo, o arsenio, desvendando em parte o mysterio da força vital.

Soluções metallicas colloidaes e diástases não differem pois essencialmente umas das outras.

Vejamos, d'um modo rapido, as analogias mais importantes entre estas duas classes de agentes.

A addição de electrolytos diminue em geral a velocidade da reacção catalytica, isto tanto para as diástases como para as soluções colloidaes, e a causa d'este retardamento é a mesma: a precipitação parcial da substancia activa. Para os saes e acidos, esta precipitação augmenta com a quantidade de electrolyto adicionado; para os alcalis, uma pequena quantidade de base augmenta, uma porção maior diminue em seguida a actividade catalytica, de sorte que existe um optimo para esta actividade, quer no caso das soluções, quer no caso das diástases.

Os agentes que augmentam a actividade das diástases, dizem-se zymo-excitadores, os que a diminuem, zymo-inhibidores, e os que a destroem, zymolyticos.

A curva obtida por Bredig e Müller von Berneck (1) para a platina colloidal, no caso da decomposição da agua oxygenada, tomando por coordenadas a quantidade de soda adicionada e o tempo necessario para a decomposição de metade d'essa agua, é a mesma que obtiveram O. Sullivan e Tompson para a acção da invertase e da amygdalase (emulsina).

(1) *Zeit. f. ph. Chem.* — 31; 258.

Em ambos os casos, soluções igualmente concentradas não apresentam a mesma actividade catalytica. Esta depende, além da concentração, do estado physico da solução, isto é, da sua idade, da sua historia anterior, etc.

Além d'isso, a constante de velocidade, para uma mesma solução, não é directamente proporcional á referida concentração. Seja pois

$$\frac{K_2}{K_1} = \left(\frac{C_2}{C_1}\right)^b,$$

em que K_1 e K_2 são as velocidades especificas para as concentrações C_1 e C_2 , e b é uma constante.

D'aqui tira-se:

$$\log K_2 - \log K_1 = b \log C_2 - b \log C_1,$$

quer dizer

$$\log K_2 - b \log C_2 = \log K_1 - b \log C_1 = \text{const.}$$

Para as diástases admite-se que é geralmente $b=1$.

Elevando a temperatura, a acção das diástases é quasi sempre intensificada primeiro, para em seguida diminuir, havendo portanto um optimo de temperatura. Este resultado explica-se, attendendo a que a elevação de temperatura não tem só por fim accelerar a velocidade da reacção principal, mas tambem a do processo de decomposição da diástase. De facto, os fermentos soluveis perdem em geral, mesmo á tempera-

tura normal, a sua actividade gradualmente com o tempo. Se pois, a principio, o augmento da velocidade da reacção principal é superior ao effeito retardatorio, resultante da destruição da enzyma pela temperatura, a velocidade da fermentação augmenta e passa por um maximo. No caso contrario, diminue logo com o augmento de temperatura.

As soluções metallicas colloidaes parecem seguir uma lei analoga. A differença está apenas na sua maior estabilidade. A platina parece seguir a lei de Arrhenius:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = A \frac{T_1}{T_2},$$

onde K_1 e K_2 são as constantes de velocidade, para o caso da decomposição da agua oxygenada, ás temperaturas absolutas T_1 e T_2 , A uma constante e \ln o logarithmo soperiano. Os valores da constante K , a diferentes temperaturas, calculados por esta formula coincidem sensivelmente com os observados (¹).

Finalmente uma ultima analogia consiste no facto das soluções metallicas colloidaes serem paralyzadas na sua actividade pela presença de certos corpos estranhos que actuam como verdadeiros venenos sobre o catalysador. Quantidades minimas d'estas substancias são sufficientes para diminuir immediatamente a velocidade de reacção. Uma molecula-gramma, por exemplo, de HCN por quarenta milhões de litros de agua retarda logo a acção da platina sobre a agua

(¹) *Bredig e M. v. B; Zeit. f. ph. Chem.* — 31; 322.

oxygenada. Eliminadas estas substancias toxicas, o agente retoma a sua actividade primitiva, exacerbada mesmo por vezes, com a condição no entanto da dose do veneno não ter sido excessiva; no caso contrario, o catalysador morre. Todas estas propriedades pertencem tambem aos fermentos organicos e ao sangue. Eis aqui uma lista dos venenos, cuja acção foi estudada por Bredig e Ikeda sobre a platina colloidal (1):

		litros d'agua
HCN	acção paralyssadora nitida na diluição d'uma molecula-gramma por	40.000.000
ICN	> > > > >	>
I	> > > > >	10.000.000
Br	> > > > >	30.000
H ₂ S	> > > > >	10.000.000
CS ₂	- - - - -	acção nitida
Na ₂ S ₂ O ₃	> > > > >	5.000
CO	> > > > >	mais de mil
P	> > > > >	20.000
PH ₃	> > > > >	4.000
NH ₃	- - - - -	acção muito forte
H ₃ AsO ₃	- - - - -	acção fraca
C ₃ H ₁₁ .NO ₂	- - - - -	acção forte
HNO ₂	- - - - -	acção bastante nitida
NH ₂ .OH.HCl	> > > > >	25.000
N ₂ H ₄	- - - - -	duvidoso
C ₆ H ₅ .NH ₂	- - - - -	acção bastante forte
HgCl ₂	> > > > >	1.000.000
HgCN	> > > > >	200
C ₆ H ₃ (OH) ₃	> > > > >	1.000
KClO ₃	acção nulla na concentração de	1.000

(1) G. Bredig; *Zeit. f. ph. Chem.* — 37; 1.

Segundo Bredig, o quadro d'estas substancias coincide sensivelmente com o que se obtem para os venenos do protoplasma.

Qual é agora o mecanismo d'este entravamento da acção catalysante? Alguns auctores, como Raudnitz, sustentam que o veneno exerce a sua influencia, não sobre o catalysador, mas sobre a substancia reagente ou sobre os productos da reacção, baseando-se no facto de o catalysador recuperar a sua actividade desde que se affaste o veneno. Mas a opinião geralmente aceita é a de que a substancia venenosa fórma com o agente combinações inactivas e instaveis que se destroem pelo processo da eliminação da substancia paralyante. Pode tambem succeder que esta acção se exerça sobre uma combinação intermedia.

Os trabalhos de Bredig foram proseguidos por Trillat, em França, e recentemente expostos por Harry, na Inglaterra, e Galleoti, na Italia.

Bredig, estabelecendo as analogias precedentes, não pretende de modo algum affirmar que soluções metallicas colloidaes e diástases sejam uma e a mesma cousa, mas simplesmente, segundo a sua propria expressão, que estas soluções são modelos de diástases organicas. Chama-lhes tambem por isso fermentos mineraes ou inorganicos.

«A vantagem d'estes modelos, diz ainda Bredig, é a sua constituição bem determinada, que permite, estudando as propriedades das soluções metallicas colloidaes, conhecer até certo ponto as propriedades, evidentemente mais complexas, das diástases.»

Galleoti refuta esta assimilação das soluções metálicas colloidais ás enzimas, partindo do facto da especialização d'estas ultimas, especialização que se não dá para as primeiras. Esta acção especifica, que aliás não tem a importancia que a principio se julgou, poderá talvez attribuir-se, como faz Fischer, á symetria da molecula do fermento, visto dois estereoisómeros se comportarem differentemente para com a mesma enzima. Assim, por exemplo, a amygdalase, que actua sobre certos derivados da glycose e da galactose, decompõe o β -methylglycosídeo, mas não tem acção sobre o seu isómero de configuração α .

Segundo Fischer, é necessario que o fermento e a substancia sobre que este actua tenham uma estrutura geometrica similhante, ou, pelo menos, certas relações de estructura, como uma chave para a respectiva fechadura.

Os colloidos metálicos, em virtude da sua simplicidade de estrutura, adaptar-se-ão indifferentemente a muitas substancias.

Theorias da catályse

Neste capitulo referiremos apenas as principaes explicações que para as differentes acções catalyticas võem sendo dadas desde o conhecimento d'estes phenomenos, fazendo ao mesmo tempo rapidamente a sua critica.

Na exposição que adiante faremos d'alguns casos de catályse, desinvolveremos mais largamente a theoria ou theorias referentes a cada caso particular, e, devido a esta concretização, melhor se poderá julgar da sua influencia e importancia.

Notaremos tambem que, no estado actual da sciencia e com o reduzido material de estudo de que a este respeito se dispõe, posto que muito augmentado nestes ultimos annos, impossivel se torna ainda explicar com segurança muitos casos de catályse e muito menos dar uma theoria geral d'esta classe de phenomenos. Todas as theorias até hoje expostas, baseando-se num limitado numero de investigações, apresentam-se ainda vagas e indecisas.

Talvez que num futuro bastante proximo, é o pro-

prio Ostwald quem o diz ⁽¹⁾, venha a ser preenchida muita lacuna a tal respeito, em consequencia dos trabalhos apprehendidos neste sentido por toda uma pleiade de jovens investigadores, seus discipulos.

Já anteriormente vimos os effeitos perniciosos das explicações mecanicas em que se admite a existencia de imaginarias vibrações atomicas, impossiveis de reconhecer. Tal theoria foi apenas contraproducente, pois não prestou o minimo serviço á experimentação, e, em vez de a encaminhar e dirigir, só serviu, por não ser verdadeiramente scientifica, para a desorientar e retardar ⁽²⁾.

O mesmo não succedeu com outra theoria, entrevista pela primeira vez por Clément e Desormes em 1806, para a explicação da acção acceleradora que sobre a formação do acido sulfurico exercem os vapores rutilantes. Admittiam estes dois chimicos que o oxygenio se encontra no tetroxydo de azote NO_2 sob uma fórma mais accessivel ao gaz sulfuroso do que quando livre no ar. Este oxydo desdobrar-se-ia portanto em oxygenio e bioxydo, oxydando-se o referido

⁽¹⁾ *Zeit. f. Elektrochem*; pag. 999. (1901).

⁽²⁾ Esta concepção estendeu-se até nossos dias. Skraup explica, por exemplo, a transformação do acido malico em fumarico por uma reacção secundaria. Segundo elle, os phenomenos, catalyticos são analogos aos phenomenos de resonancia acustica ou electrica; uma reacção dará sempre logar a vibrações moleculares dos reagentes, vibrações que, transmittindo-se a outras substancias, poderão originar a sua transformação.

gaz sulfuroso; mas em seguida o bioxydo regeneraria o tetroxydo, á custa do oxygenio do ar, apparecendo pois inalterado no fim da reacção o agente acelerador.

Foi esta a origem da theoria dos productos intermedios ou das reacções cyclicas, que ao depois se mostrou tão fecunda. Posta de parte pela irrupção da theoria mecanica, só mais tarde foi de novo adoptada para a explicação de reacções analogas, em que uma substancia parece provocar uma reacção chimica, sem ao mesmo tempo mostrar relação estoechiometrica alguma com as substancias reagentes.

De então para cá foi-se desinvolvendo esta theoria, e, sendo a mais antiga, deve ainda hoje ser considerada como uma das mais importantes e valiosas para a explicação de muitos phenomenos de catályse.

Comtudo, como faz notar Ostwald, não basta para provar a veracidade d'esta hypothese determinar numa reacção productos em que entre o catalysador, pois nada nos prova que taes productos, em vez de intermedios, não sejam apenas secundarios, sem relação com a reacção principal. Seria necessario, segundo o mesmo auctor, demonstrar, além d'isso, por medidas experimentaes que a velocidade de cada uma das reacções intermedias é em qualquer dos casos superior á velocidade da reacção directa. Só assim ficaria dada, pela nossa definição de catályse, uma explicação concludente e positiva d'estes phenomenos. Infelizmente até hoje os chimicos têm-se contentado

com a simples verificação de reacções em que toma parte o catalysador. É de esperar que pouco a pouco esta lacuna virá também a ser preenchida, pois, sob a direcção do illustre chimico germanico, um grande numero dos seus discipulos e collegas está procedendo actualmente a medidas neste sentido.

Assim Brode ⁽¹⁾ estudou a oxydação do hyposulfito de sodio em tetrathionato pela agua oxygenada, servindo-lhe o iodo de agente accelerator, e provou que as duas reacções intermedias em que toma parte o catalysador, juntas, progridem muito mais rapidamente do que a reacção directa.

É natural que outros trabalhos d'este genero tenham já vindô a lume depois da conferencia de Ostwald (Ueber Katalyse) em Leipzig, mas não nos são conhecidos.

Pelo que respeita ao lado theorico da questão, tal hypothese não contradiz as leis da energetica, sendo por isso verosimil em muitos casos, mas o que de modo algum podemos affirmar por enquanto é que em todos elles a velocidade de qualquer das reacções intermedias é superior á da reacção directa e que portanto a explicação anterior é a verdadeira.

Aqui a acção acceleratora do catalysador sobre a velocidade da reacção resulta d'uma mudança que a sua presença acarreta para o caminho seguido pelo processo chimico.

⁽¹⁾ *Chem. Zeit.*, 1116 (1901).

Demais, sobre essa velocidade influem muitos outros factores, alguns mal conhecidos.

Esta é em primeiro logar, *coeteris paribus*, proporcional á queda total de energia, que no caso anterior se conserva evidentemente constante. É tambem conhecida a acção muito importante que exerce sobre ella a temperatura, sendo aproximadamente uma simples elevação de dez graus sufficiente para a duplicar.

As leis da energetica determinam o estado de equilibrio d'um systema, mas não nos dizem nada a respeito da velocidade com que esse estado é attingido. Ellas suppõem apenas que um certo phenomeno começa com uma velocidade finita e que em seguida as differentes phases por que passa decorrem em tempos ligados entre si por uma relação determinada. O valor absoluto d'esses tempos não importa.

As mesmas leis são satisfeitas, quer uma determinada fracção do systema se transforme num anno, quer num seculo (Ostwald).

A theoria dos productos intermedios não pode ser considerada como explicando todos os casos de catályse; parece, pelo contrario, que em muitas reacções o agente se conserva inalterado, durante todo o seu decurso.

As catályses negativas, isto é, aquellas em que o catalysador exerce uma influencia retardativa, não podem em particular ser assim interpretadas, pois, dado o facto das reacções intermedias serem mais vagarosas do que a directa, não se vê bem porque é que esta ultima se não deva dar com exclusão das

primeiras. Estas acções negativas estão ainda muito mal estudadas. Pode talvez admittir-se para algumas que a reacção, assim influenciada, é favorecida por um agente positivo com o qual se combina, destruindo-lhe a sua actividade, o catalysador negativo. Este pertenceria por conseguinte á categoria das substancias que, por analogia com o que se passa no mundo organizado, se dizem venenos para os agentes catalyticos.

Citaremos um exemplo:

A glycerina, a mannite, o alcool impedem quasi completamente a oxydação espontanea do gaz sulfuroso, em solução aquosa. Por outro lado, é conhecida a influencia acceleratriz que sobre esta reacção exerce o mais pequeno vestigio de cobre. Ora, formando as substancias citadas saes complexos com o cobre, tudo nos leva a crer que as particulas d'este metal, impossiveis de revelar e que acceleram realmente esta reacção, percam a sua actividade na presença das referidas substancias.

Ás reacções em misturas heterogeneas pode tambem, como veremos, applicar-se com vantagem a theoria precedente dos productos intermedios.

O caso typico d'esta classe de phenomenos é a combinação do oxygenio e hydrogenio, na presença da platina. Pertencem tambem á mesma categoria a acção das soluções metallicas colloidaes e a acção das enzymas, em tudo semelhante a esta.

Löw explica a catályse da mistura detonante em presença da platina, admittindo que as moleculas do oxy-

genio vão decompor-se de encontro ás arestas do metal, libertando os atomos. Esta explicação tem apenas interesse historico.

Pode suppor-se tambem que as substancias reagentes são mais soluveis no agente catalytico do que na outra phase (dissolvente ou espaço gazoso). D'este modo, essa nova dissolução concentra as substancias, provocando uma reacção mais rapida. Á medida porém que estas se vão combinando, diffundem-se os productos no dissolvente, novas quantidades das substancias primitivas se concentram no catalysador, e assim successivamente até se completar o processo chimico. É sobretudo interessante a generalização feita por Bredig d'este modo de ver ás soluções colloidaes e ás diástases.

O illustre chimico esclarece do seguinte modo o seu pensamento: se tivermos um liquido, contendo substancias capazes de reagir entre si, no qual, como numa emulsão, estejam suspensas pequenas gottas d'outro liquido dotado da propriedade da reacção se realizar mais depressa nelle do que no primeiro, as substancias dissolvidas neste liquido suspenso reagirão entre si, diffundindo-se a seguir os productos da reacção no liquido principal; depois novas porções dos reagentes se dissolverão no liquido suspenso, e assim por diante, accelerando-se necessariamente o processo.

A acção dos metaes sobre as misturas gazosas reduz-se tambem a uma simples acceleração, posto que á temperatura ordinaria a reacção sem catalysador seja tão lenta, que impossivel se torna revelar os mais

leves vestígios dos productos da reacção. É que, em geral, as reacções entre gazes são sobremaneira morosas. Se esses gazes passam ao estado liquido, ou adquirem uma densidade correspondente, o processo é consideravelmente acelerado. É o que demonstram as experiencias de Berthelot e de Péan de St. Gilles sobre a formação dos esteres a partir dos acidos e alcooes. Nellas verificaram os dois sabios francêses que a velocidade entre estes corpos, no estado gazoso, é incomparavelmente mais pequena (umas mil vezes) do que quando se encontram no estado liquido.

Muitos auctores suppõem que nas oxydações de misturas gazosas em presença de platina ou palladio, dando lugar á oclusão do oxygenio, se formam verdadeiros oxydos dos respectivos metaes, reagindo estes a seguir com o outro gaz presente. Para o hydrogenio parece não existir combinação. Segundo os trabalhos de Ramsay, o hydrogenio ocluso deve ser monoatomico, quer dizer deve encontrar-se no estado nascente ao libertar-se.

Á theoria anterior, que, para explicar a actividade catalytica do hydrogenio, lhe attribue uma grande concentração, accresce agora a da simplicidade da sua molecula.

Quando se dá a oclusão, esta é sempre acompanhada d'um forte desinvolvimento de calor, que, elevando a temperatura, favorece igualmente a reacção.

As reacções intermedias caracteristicas podem ser de duas especies: ou o catalysadôr se combina com os reagentes para dar uma combinação instavel, que,

decompondo-se, regenera o catalysador e dá os productos da reacção ; ou se combina com uma das substancias primitivas, para dar um composto capaz de reagir com as outras. A affirmação anterior de que um corpo se pode formar e decompor quasi nas mesmas condições não está, como poderia parecer, em contradicção com a experiencia. Conhecem-se muitos corpos como, por exemplo, o peroxydo de baryo, cujas temperaturas de synthese e decomposição se podem considerar practicamente identicas.

Recentemente uma nova theoria da catályse foi proposta por Euler (¹). Parte este auctor do principio de que todas as reacções decorrem entre iões e de que a velocidade da transformação chimica está directamente ligada á concentração dos iões das substancias reagentes. O papel do catalysador é, segundo Euler, fazer variar, pela introdução dos seus iões, a concentração dos iões que tomam directamente parte na reacção e correlativamente augmentar a velocidade. Adiante, ao tractar da catályse nas misturas homogeneas, cujo estudo suggeriu ao chimico sueco esta explicação, far-lhe-emos mais larga referencia.

Esta theoria, diz Ostwald (1901), não se pode desde já considerar como explicando todos os casos de catályse, pois nada nos diz que as hypotheses que ella comporta não estão em desaccordo com a velocidade me-

(¹) *Berich. d. deut. chem. Gesel.* — 33 ; 3202. Ver tambem : *Zeit. f. ph. Chem.* — 36 ; 641 e 47 ; 353.

dida. Parece, por exemplo, não dar conta do facto de dois catalysadores, actuando juntos, não addicionarem simplesmente as suas actividades, mas darem logar por vezes a um effeito superior á somma dos que cada um exerce em separado.

Não se comprehende na verdade muito bem como os dois, actuando simultaneamente, originem mais iões do que a somma dos que cada um d'elles origina de per si só.

Armstrong, que estudou o papel importantissimo que muitas impurezas e em primeiro logar a agua, como já vimos, desempenham em variadissimas reacções, emittiu uma theoria electrica das acções catalyticas.

Não nos tendo sido possivel a leitura do original, transcrevemos a seguir o que a este respeito diz Conroy (1).

«Partindo do principio de Faraday: a affinidade chimica e a electricidade são uma e a mesma força, Armstrong considera uma acção chimica (exothermica) como uma *electrolyse invertida*. Este modo de ver exige que num systema em reacção se dêem as condições necessarias para se obter um circuito voltaico e a presença pelo menos de tres substancias. Estabelece assim que são complicações e não simplificações que precedem as mais das vezes, senão sempre, as modificações chemicas; que as substancias reagentes formam primeiro systemas moleculares complexos. Estes destroem-se e

(1) *Mon. scient.* — 59; 182 (1903).

os elementos, primitivamente separados, combinam-se, porque a sua esphera de acção torna-se tal que isto é possível. Torna assim geral a catályse e considera os systemas formados como circuitos voltaicos fechados. Grove considera tambem estas acções como voltaicas, servindo o agente catalytico para fechar o circuito.

«Sob este ponto de vista as reacções catalyticas não se differenciam em nada das reacções chimicas ordinarias e não necessitam de explicação especial. Segundo esta theoria, consideram-se as reacções como produzindo-se por phases.

«É, em summa, a mesma explicação que para a electrolyse d'uma solução de soda: a decomposição da agua, visivel nos productos finaes, não é mais do que uma consequencia da decomposição primaria da soda».

Ultimamente Gustave le Bon, no seu livro «A evolução da materia» (1), emittiu o parecer de que a actividade catalytica dos differentes agentes é devida ao seu poder radio-activo. O facto do gasto gradual da actividade do agente com o tempo encontraria a sua explicação na perda tambem gradual do seu poder radiante. Este modo de ver está em contradicção com a hypothese de Ostwald, segundo a qual o agente de contacto não fornece energia alguma á reacção catalysada. Não se nos figura pois accetavel como explicação geral, mas pode ser que nalguns casos especiaes seja verosimil. Não sabemos porém que até hoje se

(1) Veja-se loc. cit., pag. 294 (edição de 1906).

tenha procedido a investigações experimentaes neste sentido.

Antes de Le Bon ter emittido esta hypothese, já Guerra Junqueiro no seu artigo sobre o radio, inserto na *Revue des Revues* (1904), pag. 836, chegara á mesma supposição, sem lhe dar comtudo a latitude que lhe attribue o physico francês, e que se nos simelha de todo o ponto injustificavel e pelo menos prematura.

O dr. Perret (1) perfilha a mesma ideia para as diástases e soluções metallicas colloidaes, admittindo que a extrema divisibilidade das substancias favorece talvez a dissociação da materia.

(1) *Revue scientifique*, n.º 19 (1906).

Estudo positivo da catálise

Influencia do catalysador sobre a velocidade da reacção

A velocidade a cada instante d'uma reacção entre n substancias d'um systema homogeneo é dada; no caso mais simples, pela expressão geral

$$\frac{dx}{dt} = K (a - x) (b - x) (c - x) \dots \text{etc.},$$

em que a , b , c , etc., representam as concentrações primitivas, expressas as mais das vezes em moleculas-grammas por litro, das substancias reagentes, x a concentração d'um dos productos da reacção depois do tempo t e K a constante de velocidade.

Esta formula representa porém tal velocidade no caso, praticamente irrealizavel, de ella depender unicamente da variação da concentração das substancias reagentes iniciaes. Na realidade, a reacção principal é

sempre acompanhada de acções secundarias, ou de acções contrarias provenientes dos proprios productos da reacção que reagem entre si, regenerando os factores da reacção; pode tambem a reacção principal dar-se em varias phases, isto é, ser a resultante de varias reacções seguidas—Folgewirkungen—(Ostwald), ou finalmente ser influenciada por agentes catalyticos.

Pelo que respeita ás primeiras, como, em virtude do principio da coexistencia, qualquer d'ellas se effectua como se se desse só, a formula anterior é applicavel a cada uma em particular, e temos

$$\frac{dx}{dt} = K_1 (a-x) (b-x) (c-x) \dots + K_2 (a-x) (b-x) \dots + K_3 (a-x) \dots \text{ etc.,}$$

sendo K_1 , K_2 , K_3 , etc., as constantes da reacção principal e secundarias.

Como se vê, a ordem da reacção, isto é, o numero de moleculas que nella entram, não é alterado.

Para o caso de reacções oppostas, é tambem, pela applicação do mesmo principio,

$$\frac{dx}{dt} = K_1 (a-x) (b-x) (c-x) \dots - K_2 x^m,$$

sendo m o numero dos productos da reacção que reagem. Tambem aqui a ordem da reacção total é a da reacção parcial de ordem mais elevada.

No terceiro caso, d'uma successão de phases, a mar-

cha da reacção, conhecidos os seus coefficients e as concentrações das substancias primitivas, não pode ser expressa por uma só variavel.

Quanto ás influencias catalyticas, essas podem dividir-se em duas categorias. As da primeira são aquellas em que o agente catalysador se conserva identico a si mesmo, durante todo o decurso da reacção, não soffrendo mudança alguma, quer por acção das substancias primitivas, quer das produzidas.

Neste caso a sua influencia sobre o modo porque a velocidade varia com a concentração dos reagentes é nulla. A sua acção apenas se faz sentir sobre a constante K de velocidade, que é augmentada (ou diminuida) e, conforme a experiencia tem mostrado, *grosso modu*, proporcionalmente á quantidade do agente catalytico. A ordem da reacção e a lei segundo a qual ella decorre não variam por conseguinte com a presença do catalysador.

A catályse diz-se então pura.

A inversão da saccharose em presença dos acidos diluidos constitue um caso typico de catályse pura.

No segundo caso a lei da variação da velocidade com o tempo é alterada e pode dar-se uma de duas circumstancias: ou um dos corpos da reacção, factor ou producto, actua catalyticamente, sendo então a alteração da lei da velocidade resultante da variação da quantidade do agente catalytico no decurso do phenomeno chimico (autocatályse), ou o catalysador forma com as substancias reagentes combinações instaveis, logo desdobradas (catályse mediata).

Autocatálise

Suppondo a variação da constante proporcional á concentração do catalysador, teremos, segundo o que acima dissemos, para expressão da velocidade

$$\frac{dx}{dt} = [K + K_1(a-x)](a-x)(b-x)(c-x)\dots \text{etc.},$$

se fôr a primeira substancia o agente catalytico.

Sendo um dos productos de reacção que desempenha esse papel, virá

$$\frac{dx}{dt} = [K + K_1x](a-x)(b-x)\dots \text{etc.}$$

Em ambos os casos a ordem da reacção é alterada, augmenta d'uma unidade. Como judiciosamente faz notar Ostwald (¹), a acção do catalysador fica assim representada pela junção d'um termo additivo e não d'um termo multiplicativo á constante da reacção não accelerada. A razão é que, segundo a definição adoptada, o catalysador não faz mais do que accelerar uma reacção que se produz já de per si, posto que muito lentamente, o que na realidade é expresso pela for-

(¹) *Allg. Chem.* — 2; 263.

mula anterior. Pelo contrario, no segundo modo de ver, quando a concentração do agente fôr nulla, a velocidade será tambem nulla, o que está em contradicção com a definição adoptada. É claro que geralmente na practica os dois modos de ver coincidem, por ser K muito pequeno relativamente a $K_1 (a - x)$ ou $K_1 x$ e poder ser desprezado.

No caso geral, em que a acção do catalysador não se pode exprimir por uma simples proporcionalidade á sua concentração, teremos

$$\frac{dx}{dt} = [K + \Sigma K_1 f(x)] (a - x) (b - x) (c - x) \dots \text{etc.},$$

em que $\Sigma K_1 f(x)$ representa as diversas influencias catalyticas presentes. No caso d'um catalysador negativo em vez de $K + K_1 f(x)$ devemos pôr $K - K_1 f(x)$.

Os casos mais frequentes de autocatálise são aquelles em que o catalysador é um dos productos da reacção. E por isso, como applicação, estudemos mais de perto o caso d'uma reacção de primeira ordem ou monomolecular, dando logar a um unico producto que actua catalyticamente.

Teremos como velocidade total a expressão

$$\frac{dx}{dt} = (K + K_1 x) (a - x) = K (a - x) + K_1 (a - x) x;$$

integrando e determinando a constante de integração pela condição de ser $x = 0$ quando $t = 0$, obtem-se a

equação

$$K + aK_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a(K + K_1 x)}{K(a - x)},$$

que, fazendo

$$\frac{aK_1}{K} = \varepsilon,$$

dá

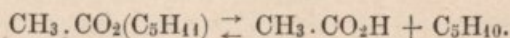
$$K(1 + \varepsilon) = \frac{1}{t} \ln \frac{a + \varepsilon x}{a - x},$$

equação que contem duas constantes K e ε . D'aqui se conclue, como é facil ver, que a reacção começa lentamente, augmenta em seguida de velocidade até passar por um maximo, para depois diminuir. E em geral, sempre que isto succede, pode assegurar-se que se tracta d'um caso de autocatályse positiva, determinada por um dos productos da reacção.

A não ser, como nota o dr. Luther, que no decurso da reacção desapareça um catalysador negativo o que acarretaria para essa reacção uma marcha analogá á precedente. Tudo faz porém prever que, se taes casos se podem dar, elles devem ser comtudo muito pouco frequentes, pois até hoje ainda nenhum foi observado.

Como exemplos de autocatályse em que o agente é um dos productos de reacção citaremos os seguintes: a nitrocellulose pura conserva-se muito tempo intacta,

mas desde que se fórma acido nitroso, a reacção augmenta cada vez mais de velocidade até dar-se a explosão; o ester amylico $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2(\text{C}_5\text{H}_{11})$ puro é muito estavel, mesmo a altas temperaturas, mas a presença de ligeiros vestigios de um acido é sufficiente para o decompor segundo a equação



Tão depressa esta reacção comece, avança depois com extraordinaria velocidade, até attingir o estado de equilibrio, devido á presença do acido que se vae formando.

Esta reacção foi estudada por Konowalow ⁽¹⁾.

Como nova applicação vamos agora tractar do caso em que o catalysador é um dos factores da reacção. E para simplicidade consideremos uma reacção mono-molecular, será

$$\frac{dx}{dt} = [K + K_1(a-x)](a-x) = K(a-x) + K_1(a-x)^2;$$

para $K=0$ a integração dá immediatamente

$$K_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{x}{a(a-x)} \quad (1).$$

⁽¹⁾ *Zeit. f. ph. Chem.* — 1; 63. 2; 6 e 380.

Neste caso a curva da velocidade coincide com a das reacções bimoleculares.

Um caso especial importante é o da solução aquosa d'um acido que se transforma. A experiencia mostra que a reacção é acelerada e costuma dizer-se que o é pelo proprio acido; na realidade o catalysador é constituído pelos seus iões. Temos a formula geral

$$\frac{dx}{dt} = [K + K_1 f(x)] (a - x)$$

e, suppondo K infinitamente pequeno,

$$\frac{dx}{dt} = K_1 f(x) (a - x).$$

Resta determinar $f(x)$. Ora, a concentração dos iões é igual a $\alpha(a - x)$, sendo α o grau de dissociação do acido, grau que é por seu turno uma funcção conhecida de $(a - x)$.

A velocidade virá portanto expressa por

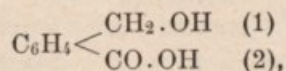
$$\frac{dx}{dt} = K_1 \alpha (a - x)^2 \quad (2).$$

Tal é, por exemplo, o caso da transformação dos acidos γ -hydroxyvalericos nas respectivas lactonas.

Não se chegou desde logo a este resultado. Tendo a experiencia mostrado que a formula geral das reacções monomoleculares não é aqui applicavel para

o calculo da constante de reacção, emittiu Ostwald (1890) o parecer de que o acido accelera catalyticamente a sua propria transformação, e que por conseguinte, posto se tractasse indubitavelmente d'uma reacção monomolecular, se deveria fazer uso, para o calculo da constante, da equação caracteristica das reacções bimoleculares.

Na verificação experimental d'esta formula trabalhou o professor Hjelt, applicando-a á transformação de varios γ -hydroxyacidos em lactonas; verificou que ella dava resultados satisfatorios, exceptuando-se porém o caso da transformação do acido ortho-hydroxymethyl-benzoico,



na lactona correspondente ou *phtalido*. Convencido Collan que tal excepção não podia provir por forma alguma d'uma particularidade d'esta reacção, deduziu, baseado na hypothese de Ostwald, outra formula, cuja exactidão foi verificada por um grande numero de experiencias do mesmo auctor (1). Admittindo que o agente accelerator não é propriamente constituido pelo acido, mas sim pelos seus iões H^+ , supposição cuja veracidade é provada facilmente pela diminuição que soffre a velocidade se á solução do acido se ad-

(1) *Zeit. f. ph. Chem.* — 10; 130.

dicionar o seu sal de sodio, cujo effeito, como se sabe, é diminuir a concentração dos iões de hydrogenio, chega-se immediatamente á fórmula (2), que só coincide com a equação das reacções bimoleculares

$$\frac{dx}{dt} = K (a - x)^2,$$

no caso de a se conservar constante durante todo o intervallo da experiencia, o que evidentemente apenas em casos excepcionaes tem logar, como, por exemplo, na presença d'uma quantidade sufficiente de saes neutros ou de acidos mais fortes.

Collan não chegou propriamente á expressão (2), mas a outra, muito semelhante e cuja deducção passamos a expor. Note-se porém desde já que a integração da equação (2) dá tambem para a constante valores muito satisfactorios, como mostram os trabalhos de Henry (1).

Suppondo que a parte do acido que soffre a transformação é a não-dissociada e que a restante actua apenas catalyticamente, a velocidade de reacção deve a cada instante ser proporcional ao producto das concentrações das duas partes, isto é

$$\frac{dc}{dt} = \alpha c \cdot (1 - \alpha) c \cdot K = \alpha (1 - \alpha) c^2 \cdot K,$$

sendo α o grau de dissociação e c a concentração total

(1) *Allg. Chem.* — 2; 276. *Zeit. f. ph. Chem.* — 10; 120.

do acido no instante dado. Para se poder calcular a constante K mediante esta equação, necessario se torna exprimir α em funcção de c , o que permite a conhecida igualdade, resultante da applicação da lei da acção de massa aos electrolytos,

$$\frac{\alpha^2 \times c}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)v} = K_1,$$

em que K_1 representa a constante de dissociação do acido empregado, e v o volume da solução correspondente a uma molecula-gramma da substancia dissolvida. Fazendo a substituição do valor de α , dado por esta equação, na fórmula atraz achada para a velocidade, e integrando em seguida, chega-se para o calculo de K a uma expressão da fórmula

$$\frac{2K_1}{t} \left(\frac{2z - 1}{(z - 1)^2} - \text{const.} \right) = K,$$

em que

$$z = \sqrt{1 + 4K_1 c};$$

e onde a constante de integração é o valor de

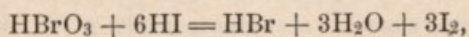
$$\frac{2z - 1}{(z - 1)^2},$$

para $t=0$, e portanto para c egual ao seu valor inicial (1).

(1) Uno Collan, veja-se loc. cit.

A autocatálise negativa pode resultar da destruição d'um agente positivo por um dos productos da reacção.

Tal é o caso estudado por Ostwald e Meyerhoffer da acção do acido bromico sobre o acido iodhydrico



que decorre em presença dos acidos e em que o iodo libertado exerce uma influencia retardativa sobre a sua marcha.

Outro caso interessante de autocatálise negativa é o da combustão de CO em presença do acido silicico. Aqui o oxydo de carbone, que é uma das substancias reagentes, actua como catalysador negativo sobre a sua propria transformação, de modo que a velocidade varia approximadamente na razão inversa da sua concentração. É de resto bem conhecida a influencia paralyzante que este corpo exerce, actuando como *veneno* sobre um grande numero de acções catalyticas, o que não torna comtudo menos extraordinaria a acção precedente ⁽¹⁾.

(1) Bodenstein. *Zeit. f. ph. Chem.* — 53; 166.

Catálise mediata (1)

I. Formação de productos intermedios, produzindo-se muito rapidamente

Seja uma reacção monomolecular. A lei da velocidade é, como se sabe, expressa por

$$\frac{dx}{dt} = K (a - x).$$

Se agora essa reacção for accelerada pela presença d'um catalysador C, formando com a substancia reagente A uma combinação intermedia M, que logo se desdobra dando os productos da reacção e regenerando o catalysador, vejamos qual é a modificação que soffre a referida lei. Este caso subdivide-se ainda em dois, conforme a reacção entre o catalysador e a substancia que se decompõe é completa ou não.

A. Reacção completa

Se a quantidade do catalysador é muito pequena relativamente a A, a quantidade do composto intermedio M formado será proporcional á de C. A velocidade com que esta combinação se decompõe, regenerando o catalysador que se combina instantanea-

(1) Veja-se Victor Henry. — *Lois générales de l'action des diastases*, pag. 15 e seg.

mente a uma nova porção de A, é por outro lado proporcional á sua concentração e por conseguinte proporcional tambem á concentração do catalysador, a qual é constante; logo

$$\frac{dx}{dt} = K \quad \text{e} \quad x = Kt.$$

A curva da reacção reduz-se pois a uma linha recta. A velocidade só seguirá a lei logarithmica, quando a quantidade da substancia A fôr inferior á do agente catalytico.

B. Reacção Incompleta

Se a reacção entre A e C dá logar a um equilibrio, este é determinado pela lei da acção da massa e temos

$$(a - x)(c - m) = K \cdot m,$$

em que $(a - x)$ representa a concentração do corpo A depois do tempo t , m a de M e $(c - m)$ a de C.

D'ella tira-se

$$m = \frac{c(a - x)}{K + a - x},$$

e por conseguinte a velocidade de decomposição de M virá expressa por

$$\frac{dx}{dt} = K_1 \frac{c(a - x)}{K + a - x}$$

e, integrando,

$$K_1 ct = K \ln \frac{a}{a-x} + x.$$

Nos dois casos precedentes apenas se considerou a velocidade d'uma das reacções, porquanto, sendo a velocidade da outra praticamente infinita, a velocidade total medida reduz-se á da primeira. Se a formação de M fôr porém lenta, é indispensavel entrar tambem em linha de conta com a velocidade da reacção $A + C = M$. É o que vamos ver.

II. Combinações intermedias formando-se lentamente

Depois do tempo t , seja a concentração de M igual a y e x a do producto da reacção. As concentrações de A e de C serão respectivamente a esse tempo $a-y-x$ e $c-y$ se forem a e c as suas concentrações primitivas.

As velocidades das duas reacções

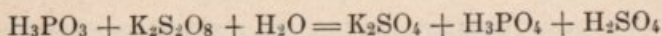
$$A + C = M \quad \text{e} \quad M = C + B$$

vem expressas pelas equações

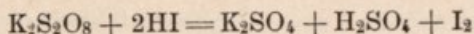
$$\frac{dy}{dt} = K_1 (a-y-x)(c-y) \quad \text{e} \quad \frac{dx}{dt} = K_2 y;$$

integrando estas equações, chega-se a achar uma relação entre x , t e as duas constantes K_1 e K_2 .

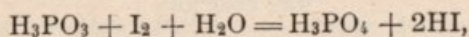
Um exemplo d'esta classe de reacções é o seguinte:



que se dá com uma velocidade facilmente mensuravel na presença de HI. Deveria ser uma reacção bimolecular, visto a quantidade d'agua se poder considerar praticamente constante. Federlin ⁽¹⁾ mostrou que tal reacção tem logar nas duas phases seguintes



e



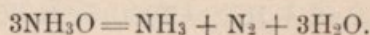
reacções egualmente de segunda ordem. Combinando as duas formulas que exprimem a lei da velocidade, nestes dois casos, chega-se a uma formula complicada para a lei da velocidade da reacção total, formula que está de accordo com os dados experimentaes.

Pelo que fica dito, se pode bem avaliar da importancia do estudo cinetico das reacções. Muitas vezes o catalysador não só modifica a curva da reacção como dá logar a productos de reacção differentes. Tal é o caso para a hydroxylamina estudado por Fanatar ⁽²⁾.

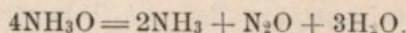
⁽¹⁾ *Zeit. f. ph. Chem.* — 41; 565.

⁽²⁾ *Zeit. f. ph. Chem.* — 40; 425 e 41; 37.

Esta decompõe-se a quente, segundo a equação



Em presença do negro de platina ha' formação de oxydo de azote :



Influencia do catalysador sobre o equilibrio das reacções

Depois de termos estudado a influencia dos catalysadores sobre a velocidade das reacções, cumpre-nos tractar do modo por que ella se faz sentir sobre o equilibrio d'um systema.

A constante de equilibrio é dada pela relação

$$K = \frac{K_1}{K_2},$$

em que K_1 e K_2 são as constantes de velocidade das duas reacções oppostas. Este equilibrio é pois considerado sob o ponto de vista dynamico.

Demonstra-se thermo-dynamicamente que esta constante não deve ser modificada pela presença do catalysador. Eis como a este respeito se exprime Van't

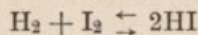
Hoff: (1) «Sob o ponto de vista theorico, se se admitte a influencia das acções de contacto sobre o equilibrio, chega-se ao movimento perpetuo, porque, introduzindo e retirando successivamente o corpo de contacto, ter-se-hia um vae-vem contínuo da reacção que se poderia utilizar para uma producção de trabalho, sem uma queda de temperatura, o que seria contrario ás exigencias da thermo-dynamica».

Esta demonstração porém só tem logar, quando a somma dos trabalhos executados na introdução do catalysador, antes da reacção, e no seu afastamento, depois d'ella terminada, fôr egual a zero. Se o agente catalytico for alterado physica ou chimicamente pela reacção que accelera, então a constante de equilibrio depende da qualidade e quantidade d'esse agente. Dá-se isto por exemplo quando a pressão de vapor da solução do agente é alterada.

Como taes casos são raros, pode applicar-se quasi sempre o principio acima demonstrado.

A experiencia veiu confirmar esta conclusão.

Assim Lemoine (2) verificou que a constante de equilibrio da reacção



era a mesma, quer a decomposição do acido se desse

(1) *Leçons de chimie physique (dynamique)*, pag. 215.

(2) *Ann. de chim. et de phy.* 1877 (5), 12.

em presença da esponja de platina, quer pela simples acção do calor. As suas experiencias dão com effeito 0,186 para a proporção de acido decomposto a 350°, as de Hautefeuille 0,19 para a mesma proporção em presença da esponja de platina.

Na formação do hydrogenio arsenado Ditte obteve sensivelmente os mesmos resultados, operando na presença e na ausencia da esponja de platina (1).

As investigações de Turbaba (2) sobre a transformação do paraldehyde em aldehyde e as de Koelichen (3) sobre a polymerização da acetona mostram tambem que o estado de equilibrio é independente da qualidade e quantidade do catalysador.

O facto de não ser modificado o equilibrio arrasta comsigo a constancia da energia libertada pela reacção reversivel, quer ella se dê de per si só, quer na presença do catalysador. É o que exprime a seguinte equação

$$A = R.T \ln K_1,$$

que relaciona a energia livre A com a constante de equilibrio (Van't Hoff) e na qual R representa o conhecido coefficiente de T, temperatura absoluta, na equação dos gazes perfeitos.

O rendimento obtido com o catalysador é pois o

(1) *Compt. rend.* 1872, pag. 980.

(2) *Zeit. f. ph. Chem.* — 38; 565.

(3) *Zeit. f. ph. Chem.* — 33; 129.

mesmo que se alcança sem a sua cooperação; elle permite-nos apenas attingir mais depressa um determinado estado de equilibrio.

D'este principio decorre a seguinte conclusão: se um catalysador não altera a constante de equilibrio, e este equilibrio é determinado pela egualdade das velocidades, accelerando esse catalysador uma das reacções, deve tambem necessariamente accelerar de igual maneira a reacção contraria.

Esta conclusão tem particular importancia para o caso das diástases. Assim se na presença d'uma enzyrna qualquer uma reacção dá logar a um equilibrio, ajuntando nós um dos productos da reacção, deve produzir-se a reacção inversa. Esta reversibilidade das enzyrnas foi estudada por Hill ⁽¹⁾, E. Fischer ⁽²⁾ e Emmerling ⁽³⁾, que mostraram que a maltase actua sobre a maltose e egualmente sobre a glycose concentrada; que a lactase desdobra a lactose e produz a combinação inversa da glycose com a galactose e que finalmente a amygdalase não só decompõe a amygdalina como é capaz de produzir a sua synthese.

As enzyrnas podem pois accelerar tanto as reacções exothermicas como as endothermicas, contra o que a este respeito pensaram alguns chimicos como Duclaux e Oppenheimer.

Acabamos de ver como experimental e theoreticamente

⁽¹⁾ *Monit. scient.* 17; 763, (1903).

⁽²⁾ *Berich. d. deut. Gesel.* — 3146, (1902).

⁽³⁾ *Berich. d. deut. Gesel.* — 3810, (1901).

se prova que a presença do catalysador não arrasta consigo mudança alguma no estado de equilibrio d'um systema. Acontece porém, muitas vezes, que uma reacção, que tem logar sob a influencia d'um agente catalytico, attinge um apparente estado de equilibrio, modificavel pela addição de novas quantidades d'esse agente e distinguindo-se por isso do equilibrio ordinario. Costuma chamar-se-lhe falso equilibrio, impropriamente, visto ser, como o verdadeiro, modificado pelas seguintes circumstancias: addição de novas porções das substancias reagentes; remoção dos productos de reacção; diluição ou concentração do systema; é finalmente alterado tambem pela temperatura.

Ha todas as razões para crer que é na verdade um equilibrio normal, mas em que toma tambem parte o catalysador, o que justifica a hypothese da formação de compostos do agente com os factores da reacção.

Tal é o caso, estudado por Tammann, da amygdalina, por exemplo.

Para se avaliar bem da importancia d'este estudo positivo, que deixamos esboçado, vamos expôr algumas applicações scientificas importantes que decorrem do simples principio da proporcionalidade entre a velocidade e a quantidade do agente accelerator.

Medida de pequenos graus de dissociação

Os iões H^+ provocam, como vimos, muitas reacções; uma, d'entre ellas, cuja velocidade se presta muito bem a ser determinada, é a inversão do assucar de canna. Substancias, como acidos muito fracos e em geral os saes acidos, cuja dissociação nos referidos iões é pequenissima, não acceleram d'um modo sensivel, á temperatura ordinaria, a referida velocidade. Operando porém a temperaturas mais altas, 100 graus centigrados, por exemplo, tal velocidade torna-se accessivel á experimentação.

Partindo pois do principio da proporcionalidade entre a constante de reacção e a concentração d'estes iões de hydrogenio, temos á mão um meio precioso para calcular esta ultima e, com ella, o grau de dissociação da substancia que se pretende estudar.

Na verdade, Trevor (¹), applicando este methodo, conseguiu revelar graus de dissociação de 0,03 por cento. O menor valor até então medido pelo processo da conductividade electrica era de 0,04 por cento.

Os dois limites são pois, como se vê, extremamente vizinhos. A vantagem da maneira de proceder de Trevor está em que, no caso dos saes acidos, o processo

(¹) *Zeit. f. ph. Chem.* — 10, 321.

electrico falha por completo, porquanto é em absoluto impossivel calcular qual o papel que cada um dos iões, ião de hydrogenio, ião de metal e anião, desempenhá na conductividade electrica.

As medidas d'este chimico recahiram principalmente sobre saes acidos de acidos organicos bibasicos.

A velocidade da reacção é a cada instante proporcional, por um lado, á concentração do assucar de canna e por outro á concentração dos iões de hydrogenio, visto a reacção ser, como veremos, monomolecular, e temos

$$\frac{dx}{dt} = Kc(a-x) = C(a-x),$$

sendo K uma constante, α o grau de dissociação em iões H^+ do acido ou sal acido e c a concentração de qualquer d'estas substancias. C é egualmente uma constante para cada caso particular.

A integração dá

$$\frac{\ln \frac{a}{a-x} : c \times t}{K} = \alpha,$$

ou ainda

$$\frac{\ln \frac{a}{a-x}}{c \times t} = K \times \alpha;$$

$m = K \times \alpha$ é uma constante para cada acido ou sal acido a uma concentração dada.

Por meio d'esta formula calculou pois Trevor o producto m para as differentes substancias examinadas. Para o calculo de K , serviu-se o mesmo chimico do acido chlorhydrico. Com effeito neste caso, qualquer que seja a concentração não excedendo certos limites, é sempre $\alpha = 1$ e a formula precedente dá

$$\frac{\ln \frac{a}{a-x}}{c \times t} = K;$$

conhecidos m e K , vem immediatamente

$$\alpha = \frac{m}{K}.$$

Applicação a um problema de chymica-physiologica

Baseado no principio da proporcionalidade, o physiologista O. Cohnheim ⁽¹⁾ calculou a quantidade de acido chlorhydrico, combinada com uma determinada porção de peptonas. Os compostos organicos a que dá

(1) E. Cohen. *Vorträge für Ärzte über physikalische Chemie*, pag. 19 e seg. Veja-se tambem: Botazzi, *Chimica-fisica*, pag. 149.

logar esta combinação são, entre todos os que o acido citado forma no estomago, os mais importantes. Eis o calculo que não é comtudo, segundo Cohen, absolutamente rigoroso.

Mede-se a velocidade especifica K_1 de inversão d'uma dada solução de saccharose pela conhecida formula

$$K_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x_1},$$

sendo x_1 a concentração do assucar transformado depois do tempo t e servindo o acido chlorhydrico, em solução, de agente catalysador.

A seguir, a uma segunda solução igualmente concentrada de assucar de canna juntam-se peptonas. O valor da nova constante K_2 de inversão é

$$K_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x_2},$$

sendo agora x_2 a concentração do assucar invertido depois do mesmo tempo t da experiencia anterior.

As duas equações precedentes dão

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\ln \frac{a}{a - x_1}}{\ln \frac{a}{a - x_2}} = \frac{\ln a - \ln(a - x_1)}{\ln a - \ln(a - x_2)} \quad (1)$$

(1) A integração da equação monomolecular

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x),$$

Se a quantidade de acido chlorhydrico contido na primeira soluçãõ fôr de p grammas e fôr q a quantidade de acido livre na segunda soluçãõ, teremos, em virtude do principio da proporcionalidade,

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{p}{q},$$

suppondo, é claro, que o volume da segunda soluçãõ é igual ao da primeira.

Isto, porque, no caso de que tratamos, da proporcionalidade entre a constante de inversãõ e a quantidade de iões de hydrogenio resulta tambem a proporcionalidade entre a referida constante e a porçãõ de acido livre, visto a dissociaçãõ ser praticamente completa.

dá

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x},$$

representando \ln o logarithmo natural.

Neste, como em todos os casos analogos, empregam-se na pratica os logarithmos de Briggs; como porém o essencial é que os valores de K fiquem constantes, este modo de proceder é correcto, visto todos os valores de K mudarem d'esta maneira proporcionalmente (E. Cohen).

Temos pois na pratica

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}.$$

Temos pois

$$q = \frac{K_2}{K_1} \times p.$$

Se agora for m a quantidade de acido contido na segunda soluçãõ antes de se lhe adicionarem as substancias proteicas, e x a porçãõ d'esse acido fixado por ellas, serã

$$x = m - q = m - \frac{K_2}{K_1} \times p.$$

Sendo l a quantidade de substancia organica, 100 grammas d'esta combinar-se-ãõ com

$$y = \frac{100 \times x}{l} = \frac{100}{l} \left(m - \frac{K_2}{K_1} \times p \right)^{\text{gr.}}$$

de acido chlorhydrico.

Determinaçãõ da força de bases organicas

A constante de dissociaçãõ, permittindo medidas quantitativas independentes da concentraçãõ, serve hoje de medida para a força de qualquer acido ou base.

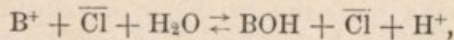
Essa constante é dada pela formula

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)v},$$

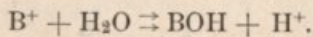
em que α representa o grau de dissociação medido electricamente e v o volume expresso em litros a que corresponde, na concentração considerada, uma molecula-gramma do electrolyto.

Esta formula resulta immediatamente da applicação da lei da acção de massa ao equilibrio entre os iões e a parte não dissociada. Para se fazer uso d'ella é porém condição *sine qua non* que a base ou o acido seja sufficientemente soluvel na agua. Ora as bases organicas são em geral quasi insolueis. É aqui que o principio da proporcionalidade entre a velocidade d'uma reacção catalytica, a saponificação do acetato de methylo, e a concentração do agente catalysador, que neste caso é, como veremos, representado pelos iões de hydrogenio, foi aproveitado por Walker (1).

Resumiremos o processo por elle adoptado. Se tivermos em solução aquosa um sal de qualquer base organica, ou, o que vale o mesmo, quantidades equivalentes d'um acido, por exemplo, o acido chlorhydrico, e da base em questão, este sal é, como se sabe, hydrolyzado, segundo a equação



ou, mais simplesmente ainda,



(1) *Zeit. f. ph. Chem.* — 4; 313.

A applicação da lei da acção da massa dá

$$\frac{C_{B+}}{C_{BOH} \times C_{H+}} = K.$$

Por outro lado, é tambem

$$\frac{C_{B+} \times C_{OH-}}{C_{BOH}} = K_1 \quad \text{e} \quad C_{H+} \cdot C_{OH-} = K_2,$$

d'onde, dividindo termo a termo,

$$\frac{C_{B+}}{C_{BOH} \times C_{H+}} = \frac{K_1}{K_2} = K,$$

quer dizer, a constante K é proporcional á constante de dissociação K_1 das differentes bases. Se tivermos pois meio de calcular K para essas bases diversas, dispondo-as por ordem d'essa constante, obteremos a serie em que essas bases se dispõem por ordem de successão das suas forças respectivas.

Walker procedeu ao calculo de K do seguinte modo.

Observava em primeiro lugar a velocidade especifica da reacção atraz referida accelerada por uma solução normal de acido chlorhydrico, velocidade dada pela formula

$$c_0 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x},$$

em que a representa a concentração final do acido

acetico e x essa concentração depois do tempo t . Em seguida media essa mesma velocidade, depois da junção d'uma quantidade equivalente da base. Seja c essa velocidade. Em virtude do principio da proporcionalidade, a concentração do acido livre é agora $\frac{c}{c_0}$, a da base deve ser igual e a do sal será $1 - \frac{c}{c_0}$; e teremos

$$\frac{1 - \frac{c}{c_0}}{\left(\frac{c}{c_0}\right)^2} = \frac{c_0(c_0 - c)}{c^2} = K,$$

ou

$$\frac{c_0 - c}{c^2} = \frac{K}{c_0} = \text{const. para cada base.}$$

A constante não foi considerada directamente proporcional á concentração do acido livre, porque a addição da base originava um augmento de volume que tinha por effeito diminuir a velocidade da catálise.

Vejamos como Walker media c . Collocava numa pequena garrafa propria para ser fechada hermeticamente, de 15 centimetros cubicos de capacidade, uma molecula-centigramma da base. Á base era, a seguir, adicionada uma quantidade equivalente de HCl, ou sejam 10 c. c. d'uma solução normal. Juntava depois um centimetro de acetato de methylo á solução pre-

cedente, operando sempre á temperatura de 25° centigrados.

A fim de medir a velocidade de reacção, tirava, a intervallos de tempo determinados, com uma pipetta um centimetro da solução. Uma solução de baryta, servindo de indicador, dava, no principio da reacção, a concentração de todo o acido chlorhydrico, pois que a parte combinada á base se comporta *vis à vis* dos indicadores como acido livre. Subtrahindo depois este primeiro valor dos valores achados nos intervallos seguintes, obtinha a concentração do acido acetico formado. O fim da catálise era indicado pela suspensão no augmento da concentração acida.

Walker verificou tambem a relação

$$\frac{\text{conc. do sal}}{\text{conc. da base} \times \text{conc. do acido}} = K,$$

empregando para uma molecula-gramma do acido $\frac{1}{2}$, 1, 2, 3, 4 moleculas-grammas da base. A constante K é calculada da maneira seguinte. Seja n o numero de moleculas-grammas da base por litro, c_0 , como anteriormente, a velocidade de inversão para a solução normal de HCl e c essa mesma velocidade depois da addição da base. A concentração do acido livre será

$$\frac{c}{c_0}, \text{ a do sal } 1 - \frac{c}{c_0} \text{ e a da base } n - 1 + \frac{c}{c_0};$$

logo

$$\frac{1 - \frac{c}{c_0}}{\frac{c}{c_0} \left(n - 1 + \frac{c}{c_0} \right)} = \frac{(c_0 - c) c_0}{c [c_0 n - (c_0 - c)]} = K,$$

ou ainda

$$\frac{c_0 - c}{c [c_0 n - (c_0 - c)]} = \frac{K}{c_0} = \text{const. para cada base.}$$

O quadro de experiencias seguinte, em que a base empregada é a uréa, verifica cabalmente esta relação.

Solução normal de HCl, a 25°:

Moleculas grammas d'uréa (n) per litro	c	$\frac{K}{c_0}$
0	0,00315 (c_0)	—
$\frac{1}{2}$	0,00237	0,00416
1	0,00184	0,00387
2	0,00114	0,00411
3	0,00082	0,00399
4	0,00060	0,00423

Para bases mais fortes, como a anilina, esta constancia não se mantem.

Eis aqui a tabella da serie de bases organicas mais

fracas, estudadas por Walker, e ordenadas pela grandeza da constante K :

Bases	$\frac{K}{c_0}$
Thiazol	0,86
Glycocolle	0,74
Asparagina	0,40
Thiohydantoína	0,248
Acido aspartico	0,23
Acetoxima	0,161
Urêa	0,0040
Acetamida	0,00079
Propionitrilo	0,00047

Aplicação ás relações de equilibrio dos electrolytos

Acabamos de ver como Walker verificou que a lei da acção de massa era applicavel ao caso da hydrolyse d'um sal de base fraca, servindo-se da catályse. Por seu turno, Arrhenius, ⁽¹⁾ adoptando um processo analogo, mostrou que a mesma lei se verifica para o caso d'um acido fraco, como o acido acetico ou o acido formico, em presença do seu sal de sodio.

Uma solução de HCl, $\frac{1}{80}$ —normal, á temperatura de

⁽¹⁾ *Zeit. f. ph. Chem.*—5; 1 e seg.

54°,3 dá origem a uma velocidade especifica de inversão do assucar de canna egual a

$$C = 4,69 \cdot 10^{-3} \text{ (por minuto).}$$

Nesta concentração o referido acido pode considerar-se completamente dissociado.

O grau de dissociação α do acido acetico, $1/4$ -normal, a essa temperatura é dado pela equação

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^4} = 1,615 \cdot 10^{-5},$$

em que $1,615 \cdot 10^{-5}$ é a sua constante de dissociação á mesma temperatura. D'aqui tira-se $\alpha = 0,008$.

A concentração dos iões H^+ será pois egual a $\frac{\alpha}{4} = 0,002$. Admittindo o principio da proporcionalidade, teremos para o acido acetico nas condições mencionadas a velocidade de inversão

$$C' = 4,69 \cdot 10^{-3} \times \frac{0,002}{\frac{1}{80}} = 0,75 \times 10^{-3}.$$

Este valor é o mesmo que a experiencia dá directamente. Se agora juntarmos ao acido o seu sal de sodio, a lei da acção de massa exige que seja

$$\frac{x(x+nd)}{(1-x)v} = K,$$

designando por x e d os graus de dissociação do acido e do sal na solução dos dois electrolytos, por v o volume a que corresponde uma molecula-gramma do acido, e por n o numero de moleculas-grammas do sal existentes no mesmo volume.

Por meio d'esta equação calcula-se x e conseguintemente a concentração x/v dos iões H^+ após a junção do sal. d representa nella o grau de dissociação do sal para a concentração estudada, em presença do acido. Esta dissociação é evidentemente diversa da que o mesmo sal apresentaria, se estivesse isolado na solução. Como porém o grau de dissociação do acido é pequenissimo, comparado com o do sal, podemos, sem erro superior ao de observação, adoptar o valor correspondente ao segundo caso, valor que é conhecido.

Isto mesmo se pode ver da maneira seguinte. Sendo d_1 o grau de dissociação do sal, quando só, teremos para o equilibrio

$$\frac{d_1^2 n}{(1 - d_1) v} = K' = \text{const. de dissociação do sal.}$$

E sendo d esse grau na presença do acido, será do mesmo modo

$$\frac{d(nd + x)}{(1 - d) v} = \frac{d^2 \left(\frac{nd + x}{d} \right)}{(1 - d) v} = K'.$$

Quer dizer, se d_1 é o grau de dissociação que cor-

responde á concentração n/v , d será esse grau para a concentração $\frac{nd+x}{d}/v$. Mas, para os saes, o grau de dissociação varia muito pouco com a concentração, e a relação $\frac{x}{d}$ é em todos os casos pequenissima em comparação a n , de modo que póde ser desprezada.

Calculada assim a concentração dos iões H^+ , depois da addição do sal, obtem-se a constante de inversão pela proporção

$$1/80 : x/v = 4,69 \cdot 10^{-3} : y.$$

Os valores obtidos concordam perfeitamente com os observados, como se vê pelo quadro seguinte:

<i>Solução inversora</i>		$y \cdot 10^3$ (observado)	$y \cdot 10^3$ (calculado)
$1/4 n \cdot C_2H_4O_2$		0,75	0,75
»	+ $1/80 n \cdot C_2H_3 \cdot NaO_2$	0,122	0,128
»	+ $1/40$ »	0,07	0,079
»	+ $1/20$ »	0,04	0,04
»	+ $1/8$ »	0,019	0,017
»	+ $1/4$ »	0,0105	0,0088

Para as concentrações mais fortes do sal a velocidade é augmentada proporcionalmente á quantidade d'esse sal, como teremos occasião de ver, e torna-se então necessario introduzir um factor de correcção. Este factor é de $6,3\%$ para uma solução decinormal.

Para o ultimo numero calculado essa correcção deve ser de

$$x = \frac{1/4 \times 6,3}{1/10} = 2,5 \times 6,3 = 15 \frac{3}{4} \text{ 0/0}$$

do seu valor, o que dá 0,0102 em vez de 0,0088 (1).

O grau de dissociação, medido por este processo catalytico, condiz pois perfeitamente com o que exige a lei de Guldberg e Waage, applicada aos electrolytos.

(1) Veja-se: *Van't Hoff—Léçons de chimie-physique*, pag. 122.

PARTE II

Alguns casos de catálise

PART II

A catályse pelo vapor d'agua

A agua é um dos agentes mais geraes de catályse, quer actuando como dissolvente, quer sob a fórma de ligeiros vestigios de vapor.

Dada a importancia da sua actividade catalytica, faremos d'ella um estudo especial.

Apesar do grande numero de reacções em que a agua desempenha um papel preponderante, como agente catalytico, os estudos verdadeiramente scientificos a tal respeito são ainda de muito recente data e por emquanto pouca luz lançam sobre estes phenomenos.

Já mencionámos alguns d'estes casos de catályse: assim o carbono não arde no oxygenio secco e o mesmo succede com o phosphoro e o bioxydo de azote; o ammoniaco secco não se combina com o acido chlorhydrico tambem secco; da mesma maneira a decomposição inversa do chloreto de ammonio não se produz na ausencia de vapor d'agua; o chloro secco não actua sobre certos metaes; a oxydação de muitos metaes ao ar exige tambem a presença de humidade; o acido

sulphydrico e o gaz sulfuroso não reagem no estado secco; o fluor perde a propriedade de atacar o vidro, quando deseccado; uma mistura secca de chloro e de hydrogenio leva dias a combinar-se, mesmo á luz solar directa; a cal viva não reage pelo aquecimento com o chloreto de ammonio, se previamente ambos os compostos forem exsiccados, etc., etc. Baker ⁽¹⁾ e Dixon ⁽²⁾ estudaram minuciosamente esta influencia num grande numero de casos interessantes.

Exporemos em primeiro logar algumas experiencias de Baker.

I. — Combinação de elementos

Acção do chloro e hydrogenio ($H + Cl = HCl$).

Para esta experiencia serviu-se Baker de dois recipientes de igual volume, um contendo chloro e o outro hydrogenio e communicando por uma torneira.

Como exsiccador empregava o anhydrido phosphorico, introduzindo-o em ambos os recipientes. Depois d'um estacionamento de quatro dias, a torneira de communicação foi aberta por espaço de vinte e quatro horas, durante as quaes os gazes se misturaram na obscuridade. Exposta em seguida a mistura á acção da luz solar directa, não houve explosão.

⁽¹⁾ *Jour. Chem. Soc.* (1894), 611. *Chem. News.* 69; 270.

⁽²⁾ *Phil. Trans.* 11; 629. *Jour. Chem. Soc.* 49; 94 e 384.

Depois de ter permanecido quatro dias á luz solar, dois á luz directa e outros dois á luz diffusa, apenas tres quartos da referida mistura se encontraram combinados.

II. — Acção entre compostos e elementos

Combinação do bioxydo de azote com o oxygenio
($2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$).

Com o bioxydo preparado pelo processo ordinario da acção do acido azotico sobre o cobre a reacção não é influenciada pela presença de humidade. Empregando porém o bioxydo puro, obtido pelo aquecimento do composto negro de bioxydo e sulfato ferroso, o effeito é diverso.

O gaz, depois de lavado e deseccado pelo acido sulfurico, é introduzido numa das metades d'um tubo de vidro, dividido ao meio por uma torneira, no qual se faz previamente o vazio; a outra metade é preenchida por oxygenio puro. Ao longo do tubo dispõe-se o anhydrido phosphorico. Ambos os gazes permanecem a seccar durante dez dias, decorridos os quaes, aberta a torneira de communicação, não se nota o menor escurecimento da mistura, mas, introduzida uma pequena quantidade d'agua, apparecem immediatamente os vapores rutilantes.

III. — Combinação de compostos com compostos

Combinação do ácido chlorhydrico e do ammoniaco
($\text{HCl} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{Cl}$).

Helmoltz e Richartz tinham já notado que estes dois compostos não davam origem a fumos brancos, sendo misturados depois de bem seccos, mas suppunham que a reacção entre elles se effectuava realmente, não se precipitando porém o sal ammoniaco em pó.

Mostrou Baker que esta interpretação do phenomeno é falsa.

No mesmo tubo da experiencia anterior eram introduzidos os dois compostos, um em cada metade. O ácido chlorhydrico era preparado pela acção do ácido sulfurico puro sobre chloreto de sodio recrystallizado, e o ammoniaco obtido pelo aquecimento da mistura de chloreto de ammonio purificado e cal viva tambem pura, passando o gaz desenvolvido, antes de entrar no tubo, sobre potassa solida e uma mistura exsicadora de oxydo de cobre e de potassio. Depois d'uma semana, aberta a torneira, os dois gazes misturavam-se, sem apparecimento de fumos brancos. Aberta em seguida sobre o mercurio, este não subia, mostrando assim que não tinha havido contracção alguma da mistura, isto é, reacção entre os gazes. Introduzindo vestigios de ar humido, appareciam densos fumos brancos e o mercurio subia immediatamente no tubo.

IV. — Dupla decomposição

Reacção entre a cal viva e o chloreto de ammonio
($\text{CaO} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$).

Esta acção é interessante por a agua ser um dos productos da reacção e ao mesmo tempo o agente accelerator, constituindo por isso um caso de auto-catályse positiva.

A cal viva é preparada pela ignição de carbonato de calcio precipitado, misturado com assucar e transportada, enquanto ainda quente, para um tubo aquecido ao rubro, o qual se colloca por sua vez num pequeno deseccador com anhydrido phosphorico.

O sal ammoniaco sublimado, depois de differentes vezes dissolvido e crystallizado, é de novo sublimado e introduzido na parte media d'um forte tubo de vidro com dois estrangulamentos. Uma das extremidades d'este tubo contém anhydrido phosphorico, a outra a cal viva. Uma d'ellas é fechada á lampada e á outra adaptado um tubo abductor. Permanece tudo a seccar, durante desasete dias de aquecimento que não chega a volatilizar o chloreto. Então a ponta do tubo abductor parte-se debaixo de mercurio secco; parte do chloreto mistura-se, saccudindo-o, á cal viva, e a seguir aquece-se a mistura até á volatilização do primeiro. O gaz recolhido não apresenta o menor vestigio de ammoniaco. Deixando depois entrar pelo tubo ar humido, produz-se um grande desenvolvimento de ammoniaco, misturando á cal o resto do chloreto

e continuando a aquecer a mistura. Todas as precauções anteriormente descriptas são necessarias para o bom exito da experiencia pelo desenvolvimento d'agua a que dá origem a reacção.

V. — Dissociação

Decomposição do chloreto de ammonio ($\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$).

Julgava Baker que o meio de obter uma mistura secca de ammoniaco e acido chlorhydrico seria aquecer chloreto de ammonio secco num tubo bem desecado, pois, se pelo aquecimento elle se dissociasse, os dois gazes resultantes não se recombinariam, baixando a temperatura, por não haver vestigios de humidade, como demonstravam as suas experiencias anteriores.

Em fortes tubos de vidro aquecidos até á secura era introduzido numa das extremidades anhydrido phosphorico e na outra chloreto de ammonio sublimado de fresco. Nelles fazia Baker o vazio, fechava-os á lampada, deixando-os ficar em seguida toda uma noite a seccar.

A parte, contendo o chloreto de ammonio, era depois fechada á lampada em separado e aquecida a 350 graus centigrados durante um espaço de tempo que variava entre cinco minutos e duas horas. Em todos os casos, os tubos ao serem abertos, depois de arrefecidos, sob o mercurio, eram completamente preenchidos pelo metal, não deixando residuo algum gazoso. A

conclusão a tirar é evidentemente que o chloreto de ammonio se não dissocia, quando absolutamente secco.

A catályse pelo vapor d'agua mais bem estudada d'entre todas, é porém a transformação da mistura de oxydo de carbone e oxygenio em gaz carbonico.

Recentemente mesmo (1903) appareceu uma memoria de Hans Kühn (¹), um dos discipulos de Ostwald, em que se faz já o estudo cinetico d'esta reacção.

A mistura detonante de oxydo de carbone e oxygenio ($2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$) não explode, ou melhor, só explode muito difficilmente, á passagem da faisca electrica, se não houver vestigios de vapor d'agua.

Antes do trabalho do chimico allemão citado, as medidas quantitativas feitas diziam unicamente respeito á velocidade de propagação da explosão. Essa velocidade é notavelmente influenciada pela presença da humidade.

As medidas executadas deram: para a mistura secca respectivamente por anhydrido phosphorico e acido sulfurico, 36 e 119 metros por segundo; para a mistura saturada de vapor d'agua ás temperaturas de 10, 35 e 60 graus centigrados, 175, 244 e 317 metros por segundo.

Para o estudo da velocidade de reacção empregou Kühn o methodo manometrico e uma disposição experimental em tudo semelhante á empregada por Boden-

(¹) *Zeit. f. ph. Chem.* — 44; 385.

stein nos seus estudos cineticos das reacções entre gazes. (1)

Dando-se a reacção segundo a formula empirica $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$, a velocidade é expressa pela formula

$$\frac{dx}{dt} = K(b-x)^2(a-x),$$

que, para concentrações iniciaes identicas, se transforma em

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^3.$$

A integração d'esta expressão dá para a constante:

$$K = \frac{1}{2a^2t} \cdot \frac{x(2a-x)}{(a-x)^2}.$$

Foi esta a formula que primeiro tratou de experimentar o chimico allemão. Verificou elle que, apesar de algumas series de experiencias darem valores quasi constantes para o coefferiente K, essa constancia se não mantinha para muitas outras. Procurou por isso estabelecer uma formula empirica, baseada nos seus resultados experimentaes.

As conclusões mais importantes a que chegou, são as seguintes:

A velocidade inicial é em alto grau independente da

(1) Veja-se: *Bod. — Gasreaktion in der chem. Kinetik.*

concentração do oxygenio; é approximadamente proporcional á concentração do oxydo de carbone; augmenta, augmentando a quantidade de vapor d'agua, mas não proporcionalmente á sua concentração.

O producto da reacção, o gaz carbonico, exerce sobre a velocidade uma influencia retardativa, influencia que depende da sua concentração, mas não do tempo da sua acção. Esta mesma influencia varia tambem com a ordem por que se adicionam umas ás outras as tres substancias, CO, O e CO₂, sendo maxima, quando ao gaz carbonico se adiciona a mistura detonante humida (2CO + O₂).

Por outro lado a velocidade depende tambem muito da ordem por que as substancias reagentes juntamente com o catalysador entram no recipiente de reacção. Quando ao oxydo de carbone humido se junta oxygenio secco, é sempre maior do que quando ao oxygenio humido se adiciona oxydo de carbone secco.

Dão-se variações de pressão, quando um dos gazes, ou uma mistura gazosa de gazes não reagindo entre si (CO e CO₂, O e CO₂), permanece durante um certo tempo no recipiente, variações que tanto podem ser positivas como negativas.

Finalmente a constancia dos valores de K, calculados pela formula anterior, é tanto mais perfeita, quanto menor fôr a concentração do vapor d'agua e quanto maior a concentração inicial do oxydo de carbone.

Admittindo com Kühl que a acção retardativa exer-

cida pelo gaz carbonico é proporcional á sua concentra-
ção, teremos como expressão da velocidade

$$\frac{dx}{dt} = K_0 \frac{(b-x)^2 (a-x)}{x},$$

cuja integração dá

$$K_0 = \frac{1}{t(a-b)^2} \left[a \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} + b \frac{x(a-b)}{b(b-x)} \right].$$

Esta formula não dá ainda bem conta da marcha da reacção; mas, representando por r uma constante e fazendo

$$K_2 = K_1 - \frac{1}{r} K_0,$$

em que K_1 representa o integral de Fuhrmann [integral da expressão $\frac{dx}{dt} = K_1 (b-x)^2 (a-x)$], obtêm-se valores sensivelmente constantes para K_2 , se o valor de r for determinado pela condição

$$r = \frac{K_0' - K_0''}{K_1' - K_1''},$$

em que K_0' , K_0'' e K_1' , K_1'' são os valores particulares de K_0 e K_1 correspondentes a dois pares de valores $t_1 x_1$ e $t_2 x_2$ de t e x .

A expressão anterior pode dar-se a forma

$$K_2 = \frac{1}{t(a-b)^2} \left[\frac{r-a}{r} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} + \frac{r-b}{r} \cdot \frac{x(a-b)}{b(b-x)} \right],$$

e, differenciando,

$$\frac{dx}{dt} = K_2 r \frac{(a-x)(b-x)^2}{r-x},$$

ou,

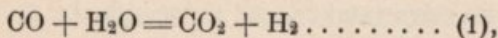
$$\frac{dx}{dt} = K_2 (a-x)(b-x)^2 \left[1 + \frac{x}{r} + \left(\frac{x}{r}\right)^2 + \text{etc...} \right],$$

d'onde, se r muito $> x$, o que no principio sempre se dá,

$$\frac{dx}{dt} = K_3 (a-x)(b-x)^2 \left(1 + \frac{x}{r} \right).$$

Quanto ás considerações theoricas, Dixon e L. Mayer (1) dão para o processo catalytico a explicação seguinte :

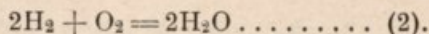
Suppõem elles que o oxydo de carbono decompõe a agua, reduzindo-a, segundo a equação



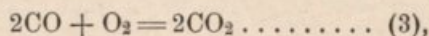
e que em seguida o hydrogenio, assim libertado, se re-

(1) *Berich. d. deut. chem. Gesel.* — 19; 1099.

combina com o oxygenio, regenerando a agua:



A agua actua pois, segundo os mesmos auctores, como um vehiculo de oxygenio. O facto de, á passagem da faisca, se darem as duas explosões precedentes e não se dar a explosão directa,



comprehende-se bem, se attendermos a que na hypothese anterior implicitamente se suppõe que qualquer das primeiras explosões exige para se realizar uma temperatura inferior áquella a que tem logar a terceira.

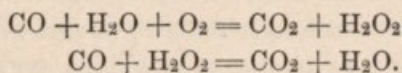
Uma tal hypothese presta-se de facto á interpretação dos resultados experimentaes de Köhl, atraz mencionados, se se admittir que a velocidade da segunda reacção (2) é muito grande, comparada com a de (1).

A velocidade total medida deve então ser proporcional, como na verdade se viu que é, á primeira potencia da concentração do oxydo de carbone, e por outro lado deve tambem ser independente da concentração em oxygenio, visto este não tomar parte na reacção reguladora da velocidade, o que está egualmente de accordo com a experiencia.

Uma analyse mais minuciosa mostra porém que tal hypothese é insustentavel. Com effeito, a velocidade

calculada mediante esta theoria é muito inferior á observada.

Outras theorias, baseadas tambem na doutrina das reacções intermedias, foram depois formuladas. É assim que Traube admite a formação de agua oxygenada como transmissor de oxygenio, segundo o schêma



Como observa Kühn, d'esta maneira o unico facto que se interpreta satisfatoriamente, é o da proporcionalidade existente entre a velocidade de reacção e a concentração do oxydo de carbone. Mas não se dá conta nem da independencia da velocidade da concentração do oxygenio, nem tam pouco da accellerção que resulta para o processo, quando se deixa actuar o oxydo de carbone sobre o vapor d'agua antes do começo da reacção. Não se pode então attribuir essa influencia acceleradora á formação de hydrogenio.

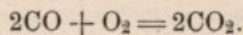
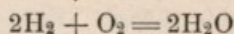
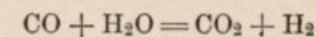
Na elaboração da sua theoria, Kühn, attendendo a que não deve ser fortuito o facto da constancia do coefficiente K, calculado pela equação de terceira ordem, constancia que se mantem num grande numero de series de experiencias, admite que o processo decorre realmente segundo a lei das reacções trimoleculares, e que todos os desvios que a ella se notam, se podem attribuir a acções secundarias e perturbações.

Nomeadamente as duas observações capitaes, já mais

do que uma vez mencionadas, da independencia da velocidade da concentraçãõ em oxygenio e da sua proporcionalidade á primeira potencia da concentraçãõ do oxydo de carbone, seriam resultantes d'essas acções perturbadoras.

Attendendo a que sem duvida o oxydo de carbone não deixa de actuar sobre o vapor d'agua, reduzindo-o, e a que a notavel acceleraçãõ do processo, quando ao oxydo de carbone humido se addiciona oxygenio secco, não pode por isso provir senãõ da presença do hydrogenio formado, chega Kühhl á conclusãõ de que este hydrogenio livre actua aqui como um catalysador. É verdade, acrescenta elle, que d'este modo nada se explica, pois não se faz mais do que reduzir a catályse pelo vapor d'agua á catályse por um dos seus elementos, o hydrogenio; mas, se abstrahirmos da natureza d'esta ultima acção catalytica, consegue-se esclarecer até certo ponto a marcha da reacção.

Temos as tres reacções :



Se continuarmos a representar por a a concentraçãõ inicial do oxygenio, por $2b$ a do oxydo de carbone e por $2c$ a da agua, depois do tempo t temos as concentrações: $2y$ para o gaz carbonico resultante da primeira reacção, $2x$ para a agua proveniente da segunda e $2z$ para o gaz carbonico resultante da terceira,

e as concentrações totaes de O_2 , CO , H_2O e H serão respectivamente :

$$\begin{aligned} a - x - z \\ 2b - 2y - 2z = 2(b - y - z) \\ 2c - 2y + 2x = 2(c - y + x) \\ 2y - 2x = 2(y - x). \end{aligned}$$

As velocidades das tres reacções serão portanto expressas por

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} &= K_1 (b - y - z) (c - y + x) \\ \frac{dx}{dt} &= K_2 (y - x)^2 (a - x - z) \\ \frac{dz}{dt} &= K_3 (y - x) (b - y - z)^2 (a - x - z), \end{aligned}$$

admittindo que a velocidade da terceira é proporcional á concentração $2(y - x)$ do catalysador, o hydrogenio.

Pondo $y + z = v$, e suppondo, o que é muito provavel na ausencia de carvão ou de metaes catalysadores, que K_1 é muito pequeno comparado com K_3 e para uma concentração pequena em vapor d'agua, chega Kühn por considerações de ordem puramente mathematica, que não vem para aqui relatar, á seguinte equação differencial,

$$\frac{dv}{dt} = K(a - v) (b - v)^2 \left[1 + \frac{v}{r(b - v)} \right],$$

para exprimir a marcha da reacção.

Á integração e verificação experimental d'esta expressão não procedeu Kühl, mas elle faz notar a frizante analogia existente entre esta formula, assim deduzida por considerações theoreticas, e a obtida empiricamente, que representa muito bem a marcha do processo chimico.

Estudadas assim estas acções catalyticas do vapor d'agua pela exposição d'um caso typico dos mais bem conhecidos, resta-nos agora accrescentar que, quando uma reacção que se realiza entre iões, é favorecida por este agente, se pode suppôr que a acceleração é devida á forte dissociação que os corpos reagentes sofrem na agua e que augmenta consideravelmente a concentração dos iões.

A catálise nas misturas homogêneas

O exemplo clássico d'esta categoria de reacções é a inversão do açúcar de canna em presença de ácidos diluídos. O estudo d'esta reacção foi feito por um grande numero de homens de sciencia desde Wilhelmy (1850), que descobriu e provou experimentalmente a expressão mathematica da sua velocidade — antes da lei da acção de massa ter sido aventada por Guldberg e Waage —, Löwenthal e Lenssen (1862), Fleury (1876), até Ostwald (1884), Spohr (1885), Arrhenius (1889), e Trevor (1892). Não falta pois o material para este estudo. Muitas questões comtudo ainda estão suspensas. São as que dizem respeito á explicação quer da acção catalytica dos ácidos, quer do modo como esta acção varia conforme a sua concentração e a presença de saes neutros.

É uma reacção monomolecular que se pode considerar completa em presença d'uma certa quantidade d'agua, e que portanto decorre segundo a lei

$$\frac{dx}{dt} = K (a - x).$$

É o que mostra a seguinte experiencia a 25°:

<i>t</i> (em minutos)	Angulo de rotação	K
0	25.16	—
56	16.95	21.80
116	10.38	21.79
176	5.46	21.85
236	1.85	21.85
371	-3.28	22.08
∞	-8.38	—

Sendo a solução de saccharose invertida por HCl na concentração de $\frac{1}{2}$ —normal. O valor medio de K é de 21.87. Todos os valores da constante estão multiplicados por 10^4 para evitar numeros inuteis. A formula que dá a constante, pode escrever-se

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{1}{1 - \frac{x}{a}}$$

Se α_0 fôr a rotação inicial do plano de polarização, α essa rotação depois do tempo t e α_1 a rotação final, depois de toda a saccharose estar invertida, será

$$\frac{\alpha_0 - \alpha}{\alpha_0 - \alpha_1} = \frac{x}{a}$$

No que diz respeito á influencia dos acidos sobre a reacção, estudou-se primeiro como ella varia com a

natureza e concentração respectivas. Observou-se desde logo uma proporcionalidade quasi rigorosa entre a velocidade especifica e a concentração do acido catalysador, no caso de este ser forte e muito diluido. Tratando-se de acidos fortes concentrados ou de acidos fracos, a referida constancia não se mantem. Ordenando comtudo os diversos acidos pela ordem decrescente das constantes de inversão, observadas para soluções equivalentes, nota-se um notavel parallelismo entre os valores d'essas constantes e os da condutividade electrica. É o que se deprehe de do quadro seguinte :

Acidos	K	Δ
HCl.....	100	100
HNO ₃	100	100
HClO ₃	104	100
C ₆ H ₅ .SO ₃ H	104	100
CCl ₃ .CO ₂ H	75	59,5
H ₂ SO ₄	54	59,5
CHCl ₂ .CO ₂ H	27	33
C ₂ O ₄ H ₂	19	20
CH ₂ Cl.CO ₂ H	5	6,4
H ₂ CO ₃	1,5	2,3
CH ₃ .CO ₂ H	0,4	0,7

A velocidade de reacção está portanto numa dependencia intima do grau de dissociação, accelerando mais, em soluções equivalentes, os acidos mais disso-

ciados nos seus iões. Os verdadeiros agentes da catalyse devem pois ser os iões de hydrogenio H^+ , communs a todos os acidos. Se a velocidade de reacção fôr proporcional á concentração do catalysador, que como acabamos de ver é constituído pelos iões H^+ , ella não pode geralmente ser proporcional á concentração do acido, pois que estas duas concentrações se acham ligadas pela relação

$$C_H = \alpha C_{ac.},$$

em que α representa o grau de dissociacão do acido, grau que não é constante, mas sim uma funcção de $C_{ac.}$.

Só para o caso dos acidos fortes diluidos é que é $\alpha = 1$, e portanto

$$C_H = C_{ac.},$$

quer dizer, as duas proporcionalidades confundem-se. Para acidos muito fracos como o acido acetico, por exemplo, a lei da acção de massa exige que a concentração dos iões H^+ seja proporcional á raiz quadrada da concentração total d'esse acido, isto é,

$$C_{H^+} = K \sqrt{C_{ac.}}.$$

Quanto á proporcionalidade admittida entre a concentração dos iões H^+ e a velocidade de inversão só parece ser rigorosamente exacta, segundo os tra-

balhos de W. Paalmer (¹), para soluções muito diluídas. Em geral a velocidade de inversão cresce mais depressa do que a referida concentração ionica. Assim uma solução 0,5-normal de acido chlorhydrico inverte 6,07 vezes mais depressa do que uma 0,1-normal, apesar de a primeira conter apenas 4,64 vezes mais iões do que a segunda (Ostwald).

Arrhenius interpreta este facto, admittindo que a actividade catalytica dos iões H^+ cresce consideravelmente com a presença d'outros iões. Nos acidos, á medida que a concentração augmenta, augmenta tambem a quantidade de aniões presentes que vão estimular a actividade catalytica dos catiões, perturbando consequentemente a lei da simples proporcionalidade. É tambem intuitivo que, á medida que a diluição augmenta, esta influencia perturbadora se deve ir attenuando.

Pela addição d'um sal neutro do acido á solução, a quantidade de iões H^+ livres diminue, segundo as leis da dissociação, sendo esta diminuição sobretudo notavel, quando se tracta de acidos fracos. Se não tivessemos pois de entrar tambem em consideração com a influencia secundaria dos aniões, o addicionamente d'um sal neutro á solução teria sempre por effeito diminuir a velocidade da reacção, sendo esta influencia retrograda sobretudo apreciavel no caso dos acidos fracos. Na realidade observa-se sem-

(¹) *Zeit. f. ph. Chem.* — 22; 492.

pre para estes uma regressão na velocidade, mostrando Arrhenius por medidas quantitativas, e attendendo ás acções secundarias, que a velocidade diminue na verdade como o exigem as theorias da dissociação electrolytica. (1) No caso dos acidos fortes constata-se, pelo contrario, um recrudescimento na velocidade; é que então a diminuição na velocidade, resultante do pequeno regresso da dissociação, é mais do que compensada pela influencia excitadora dos aniões do sal neutro.

Qual seja theoreticamente o mecanismo do effeito estimulante que sobre a actividade catalytica dos iões H^+ exercem os outros iões, é o que continua sendo tão mysterioso ainda como a propria acção acceleradora dos acidos. (2) A addição de corpos não conductores, não electrolytos, não modifica d'uma maneira sensivel a constante K.

Outra reacção, tambem muito estudada, sobretudo por Ostwald, é a hydrolise d'um ester, dando o alcool e acido respectivos, na presença de acidos catalysadores. Em presença de grande quantidade d'agua a lei da velocidade é a lei logarithmica. Ainda aqui a velocidade especifica se mostra muito approximadamente proporcional á concentração ionica dos acidos. A actividade dos iões H^+ é tambem consideravelmente augmentada pela presença de saes neutros.

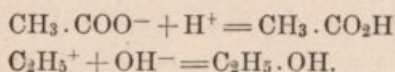
Esta reacção foi, como vimos, escolhida por Walker

(1) Comparar atraz: pag. 75.

(2) Veja-se: *Zeit. f. ph. Chem.* — 2; 210.

para determinar o grau de dissociação hydrolitica de saes de bases fracas, servindo a medida da velocidade para o calculo da quantidade de acido livre, e esta, por sua vez, para a avaliação approximada da força da base contida no respectivo sal (1).

Foi para a saponificação do ester ordinario, que Euler formulou primeiro a sua theoria sobre a catályse, a que nos referimos na primeira parte. Admitte Euler que o ester é um electrolyto muito fraco, apresentando os iões $\text{CH}_3.\text{COO}^-$ e C_2H_5^+ , e que o processo se decompõe em duas reacções independentes, a saber :



A primeira reacção será, segundo elle, accelerada pelo acido catalysador proporcionalmente á concentração dos iões de hydrogenio d'este ultimo e a segunda tambem, pois, diz Euler, á medida que se libertam das moleculas da agua iões de hydrogenio para compensar os que vão sendo consumidos pela primeira reacção, forma-se tambem um egual numero de iões oxhydrylos, que vão accelerar parallelamente a segunda.

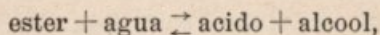
Recentemente appareceu uma critica circumstanciada ás idéas de Euler feita por Karl Kulgren (2). Diz ella sobretudo respeito ao modo vago por que Euler apre-

(1) Ver atraz pag. 69.

(2) *Zeit. f. ph. Chem.* — 51, 108 (1905).

senta a sua theoria, modificando-a a cada passo, segundo os casos a explicar, e nella se mostra tambem a insufficiencia de qualquer dos seus pontos de vista. Assim, para o exemplo typico de que tractamos, basta inverter, diz Kulgren, a ordem das reacções para nos convenceremos da inexactidão do ponto de vista de Euler. Com effeito, então, a presença do acido terá como consequencia diminuir a concentração dos iões OH^- e portanto retardar a segunda reacção. Á medida que estes iões vão sendo consumidos, a agua dá origem a novas quantidades e a um egual numero de iões H^+ , de maneira que a velocidade da primeira reacção será regulada pela da segunda, quer dizer, o effeito do acido viria a ser, contrariamente ao que se observa, um retardamento de todo o processo chimico.

Quanto á reacção inversa, isto é, á que se dá da direita para a esquerda no processo



em nada nos esclarecem as considerações de Euler. Porque razão é ella egualmente accelerada pelos acidos fortes ?

Não quer isto dizer, conclue Kulgren na sua critica, que a theoria da dissociação não possa abranger com vantagem estes phenomenos, mas simplesmente que a verdadeira forma por que ella deve ser applicada a estes assumptos ainda se não achou. O que é evidente, é que a lei da acção de massa não pode servir na sua forma habitual, porquanto ella não diz respeito ao factor,

o tempo, que desempenha aqui um papel preponderante.

Por sua vez os iões OH^- são, como dizemos, capazes de favorecer catalyticamente certas reacções, conservando-se a base inalterada durante todo o decorrer da reacção. Entre ellas destacaremos a transformação da hyoseyamina em atropina, seu isomero, e a polymerização da acetona em diacetona-alcool.

Tambem aqui a disposição das bases pela sua actividade catalytica coincide com a que se obtem, attendendo á sua conductividade electrica, e as experiencias de Koelichen e Osaka mostram que a velocidade de reacção é muito approximadamente proporcional á concentração dos iões OH^- . A addição de saes nalguns casos deprime, noutros exalta a actividade catalytica.

Catályse nas misturas heterogeneas

O prototypo d'esta classe de reacções é a combinação do hydrogenio e oxygenio em presença de metaes, actuando pela sua superficie, e em especial ao contacto com a platina.

O estudo mais completo que d'esta reacção conhecemos, é devido a Bodenstein (1).

As experiencias feitas neste sentido pelo illustre chimico constituem, pela elegancia e simplicidade dos processos empregados, um bello exemplo da applicação dos principios de cinetica chimica ao estudo d'um caso simples de catályse. No que se segue, procuramos dar uma ideia do methodo de investigação seguido por Bodenstein e bem assim resumir os principaes resultados a que chegou o mesmo auctor.

O gaz detonante era produzido num voltmetro, á

(1) *Zeit. f. ph. Chem.* — 46.

custa d'uma solução de soda, e recebido num gazometro. Ao gaz detonante normal, assim obtido, podia juntar-se um excesso de qualquer dos gazes componentes por meio d'um outro voltmetro, produzindo-os separadamente. O gazometro communicava com o recipiente de reacção por um tubo abductor. Ao recipiente adaptava-se, por seu turno, um manometro de mercurio, dando a pressão da mistura gazosa até ás centesimas de millimetro. O recipiente era constituido por uma esphera de vidro, na qual encaixava uma outra esphera ôca de platina, actuando pela sua superficie externa, e constantemente percorrida por um jacto d'agua thermostatica destinada a arrastar o calor produzido pela reacção. Esta disposição, permitindo seguir a variação de tensão da mistura gazosa com o tempo, fornecia um meio excellente para a medida da velocidade de reacção, podendo num espaço de tempo relativamente curto effectuar-se um grande numero d'estas medidas.

As experiencias tinham de ser feitas entre estreitos limites de temperatura, pois que, por um lado, acima de 50°, tornava-se impossivel manter isothermico o processó, em consequencia da grande velocidade de reacção, e, adiabatico, a explosão era inevitavel, e, por outro lado, abaixo do ponto de congelação da agua, a velocidade era extremamente pequena, impossivel de medir.

Uma das grandes difficuldades experimentaes é conservar intacta a actividade catalytica da platina. É preciso para isso manter num alto grau de pureza

todas as partes do aparelho. Mesmo assim essa actividade vae diminuindo pouco a pouco, em virtude dos vapores do mercurio do marometro.

Experiencias a humido

As medidas effectuadas nestas condições mostram que a reacção é approximadamente monomolecular, realizando-se segundo a formula,

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{p_0}{p_t},$$

em que p_0 é a pressão inicial da mistura gazosa e p_t essa mesma pressão depois do tempo t , ambas ellas diminuidas, é claro, da tensão do vapor d'agua á temperatura da experiencia.

Eis um quadro de medidas á temperatura de 0^0 que mostra isto mesmo :

t (em minutos)	0	2	3	5	7	10'
$P_{2H_2+O_2}$ (em mil- limetros de mercurio)	726	665	634	577	525	455
K	—	0.0191	0.0196	0.0199	0.0201	0.0203
t	12	15	18	22	28	34'
$P_{2H_2+O_2}$	411	353	300	242	173	122
K	0.0206	0.0209	0.0213	0.0217	0.0222	0.0227

Afim de interpretar este resultado, á primeira vista

paradoxal, visto a reacção effectuar-se entre varias moleculas, admite Bodenstein que a transformação se dá em duas phases distinctas. Na primeira, os gases dissolvem-se na delgadissima camada d'agua que cobre a platina e cuja espessura, em virtude da pureza que exigem estas experiencias, é sufficientemente definida pela tensão superficial. Na segunda, os gases passam da agua para a superficie da platina, quer se dissolvam ahi, quer formem um ou ambos combinações chemicas com o metal, e nesta phase tem logar a sua combustão. Suppondo mais que absorpção e combustão na platina se dão com uma velocidade infinitamente grande, comparada com a velocidade de dissolução na agua, de maneira a ser nesta a concentração dos gases continuamente igual a zero, a velocidade, que de facto medimos, é a da dissolução da mistura gazosa na camada d'agua.

Ora, esta dissolução dá-se realmente segundo uma equação monomolecular. As experiencias de Bohr mostram que a entrada d'um gaz num liquido qualquer, conservando-se a temperatura e superficie constantes, e sendo a sua concentração dentro d'esse liquido a mesma por toda a parte, segue a lei

$$\frac{dx}{dt} = KC_{\text{gaz.}} - K_1 C_{\text{liq.}} = K (C_{\text{gaz.}} - \frac{1}{\alpha} C_{\text{liq.}}),$$

sendo $C_{\text{gaz.}}$ e $C_{\text{liq.}}$ respectivamente as concentrações do gaz no espaço gazoso e no liquido e α o coeﬃciente de absorpção ou repartição de Bunsen.

Na nossa hypothese é $C_{lq.} = 0$, e por conseguinte

$$\frac{dx}{dt} = KC_{gaz.}$$

ou

$$\frac{dp}{dt} = Kp.$$

A equação da velocidade para a mistura gazosa, admittida a decomposição anterior do processo, deveria pois ser uma equação de primeira ordem, se as velocidades de dissolução do hydrogenio e oxygenio na agua fossem eguaes. Mas ainda sem esta supposição, aliás erronea, se chega a igual resultado, porquanto, dissolvendo-se mais depressa o hydrogenio, só uma parte d'elle é queimada pelo oxygenio dissolvido, a sua concentração na agua augmenta e em breve é attingido o equilibrio de repartição. D'ahi por deante, só se dissolve d'este gaz a porção que se combina ao oxygenio dissolvido ao mesmo tempo, isto é, a dissolução do oxygenio é que regula a dissolução de ambos os gazes (1).

Só mais tarde é que Bodenstein attribuiu este papel á agua formada, pois a principio tudo parecia indicar que essa agua não influenciava de modo algum a reacção.

As experiencias a secco provam na verdade, como

(1) Para mais clareza veja-se: log. cit. pag. 735.

veremos, que em tal caso a lei logarithmica simples não é de modo algum applicavel.

Os valores de K não são como se vê pela tabella anterior absolutamente constantes, mas vão gradualmente augmentando com o tempo. Este augmento provém de que a velocidade de absorpção e combustão dos gazes na platina é muito grande, mas não é infinita em relação á velocidade de dissolução na agua. D'ahi o não ser nulla a concentração dos gazes na agua e portanto ser a dissolução realmente regulada pela lei

$$\frac{dx}{dt} = K (C_{\text{gaz}} - \frac{1}{\alpha} C_{\text{H}_2\text{O}}).$$

Todos os factores que fizerem variar a velocidade de combinação, hão de necessariamente influir tambem nos valores de K calculados pela formula simples

$$\frac{dp}{dt} = Kp.$$

Isto, que de facto se verifica, constitue uma justificação da hypothese da decomposição do processo em differentes phases.

Em primeiro lugar, á medida que a platina for perdendo em actividade catalytica, tanto menos será admissivel a hypothese que fizemos, de que a velocidade de reunião é infinita relativamente á velocidade de dissolução e por conseguinte tanto mais divergerão os valores de K. As experiencias realizadas confirmam

do modo mais completo esta previsão. A hypothese de que o envenenamento da platina que se manifesta por uma diminuição na sua actividade (menores valores de K), consiste num retardamento do processo de dissolução, não é admissivel, porquanno para este ser perturbado seria necessario que as impurezas presentes modificassem a tensão superficial da pellicula d'agua, tensão que as experiencias mostram conservar-se constante.

O calculo do coefficiente de temperatura (augmento da constante para a elevação de temperatura d'um grau) dá tambem, apezar das difficuldades inherentes a estas medidas, um valor, comprehendido entre 1 e 2 $\frac{0}{0}$.

Sendo os processos physicos caracterizados justamente pela pequenez dos seus coefficientes thermicos, este resultado parece tambem indicar que não se tracta d'um processo chimico, o que está de accordo com a hypothese anterior, pois segundo ella o que se mede é com effeito a velocidade de dissolução na agua da mistura gazosa.

Sendo, por outro, lado a dissolução seguida d'uma reacção chimica com um grande coefficiente de temperatura, se esta augmentar, tanto maior será a velocidade de combinação relativamente á de dissolução, e portanto tanto mais exactamente será verificada a lei

$$\frac{dp}{dt} = K \times p.$$

Uma nova difficuldade surge no exame practico d'esta conclusão: é que, a temperaturas elevadas, tem-se de empregar necessariamente uma platina menos activa, d'outro modo produz-se uma explosão.

Eis aqui um quadro em que os dados das experiencias, executadas a diversas temperaturas, estão reduzidos pelo calculo ao valor que apresentariam, se a platina se conservasse egualmente activa a essas temperaturas.

Temperatura	Valores iniciais de K	Augmento de K em cada experiencia
0°	0.0060	48 %
7.5	0.0066	36
15	0.0073	38
30	0.0100	18
50	0.0132	18

Apezar do valor um tanto problematico d'estes dados, é frizante a diminuição gradual da variação de K com o augmento de temperatura.

Todas as experiencias mencionadas foram feitas com o gaz detonante normal ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$). Empregando misturas com um excesso de hydrogenio ou oxygenio, procedeu tambem Bodenstein a um grande numero de investigações experimentaes, que todas ellas confirmam a sua hypothese da decomposição do processo em duas phases.

Experiencias a secco

Os dados das experiencias feitas a secco não satisfazem de modo algum á lei logarithmica. Os valores de K crescem notavel e regularmente. Para se evitar o deposito d'agua sobre a superficie externa da esphera de platina, tinha esta de ser mantida a uma temperatura superior á das paredes do vaso de reacção; d'este modo a agua formada sobre a platina possuia uma tensão de vapor superior á da que se formava sobre as paredes internas da esphera de vidro, e portanto evaporava-se, depositando-se logo a seguir sobre essas paredes.

Afim de manter a differença de temperatura, agua thermostatica percorria a esphera de platina, enquanto a de vidro mergulhava em gelo.

A velocidade de todo o processo é agora muito mais elevada, e a discussão do material de experimentação torna-se muito mais difficil, porquanto o verdadeiro modo por que se dá a reacção, é encoberto por uma serie de phenomenos secundarios. Emquanto nas experiencias anteriores a platina se mostrava mais activa, depois da sua permanencia no vacuo final, saturado de vapor d'agua, do que quando era previamente posta em contacto, durante um certo tempo, com a mistura no gazometro, facto este que servia de base á supposição de que a concentração dos gazes na agua

era differente de zero, agora a constancia da sua actividade levou Bodenstein á supposição de que a concentração dos gazes á superficie da platina é sempre nulla e portanto de que o processo se pode tambem decompor em duas phases, a saber: dissolução da mistura gazosa na platina e immediata combinação dos gazes, que, considerada em relação á velocidade de dissolução dos gazes como instantanea, deve manter constante e egual a zero a concentração dos gazes na camada superficial da platina. Mas então, a lei da velocidade deveria ser dada por uma equação de primeira ordem, e o grande augmento dos valores de K , calculados por esta formula, mostra-nos que pelo contrario isso se não dá.

Para harmonizar este facto com a theoria anterior, Bodenstein faz notar que, nas experiencias a secco, ha uma continua corrente gazosa de vapor de agua da superficie da platina para as paredes do recipiente de reacção e que esta especie de vento modifica a lei da velocidade, impedindo a entrada normal dos gazes na superficie do metal.

Como esta corrente é tanto mais forte, quanto mais intenso for o processo catalytico, as variações de K , ao contrario do que se dava anteriormente, devem ser tanto maiores, para cada experiencia, quanto mais activa for a platina.

Afim de proceder a estas experiencias, foi necessario diminuir a actividade catalytica da platina, mergulhando a esphera catalysadora num banho d'uma solução de iodo muitissimo diluida.

Apezar das difficuldades inherentes a este methodo, visto a platina, quando envenenada, perder gradual e rapidamente a sua actividade e ser portanto muito difficil manter constante o seu poder catalytico durante cada experiencia, os resultados obtidos parecem fallar em favor da hypothese de Bodenstein. Assim, por exemplo, numa experiencia que começava por $K=0.0139$, a variação total da constante foi de 20 % d'este valor; para uma segunda, com o valor inicial $K=0,0337$, essa variação foi de 29 %; para uma terceira, começando por $K=0,0357$, foi de 57 %; e finalmente para $K=0,077$ deu-se uma variação de 107 %.

Num estudo feito por Brunner sobre as reacções heterogeneas, admite este homem de sciencia que ellas se dão em tres phases distinctas: passagem de substancias atravez da superficie limite; diffusão, a partir d'essa superficie, e para ella; reacção chimica. Suppõe que a referida passagem se executa com uma velocidade practicamente instantanea, e que portanto o decurso da reacção heterogenea será regulado pela relação existente entre as duas ultimas phases.

Dois casos limites se podem aqui dar: ou a reacção se dá tão lentamente, que o equilibrio de repartição persiste sempre, e este caso foi estudado em varios exemplos por Goldschmitt; ou é practicamente instantanea, e a velocidade total medida não é mais do que a velocidade do processo physico.

Vê-se que este caso coincide exactamente com a hypothese de Bodenstein. Ha apenas uma differença, e

é que o phenomeno physico, a dissolução, se considera decomposto por sua vez em dois estadios, passagem atravez a superficie e diffusão, effectuando-se a primeira com uma velocidade practicamente infinita, e que por conseguinte o que se mede, é a velocidade de diffusão.

Comparando a velocidade de diffusão, assim obtida, com a que para o oxygenio se deduz de medidas operadas por outros processos sobre a velocidade de diffusão do gaz carbonico, acha para ella Bodenstein um valor sensivelmente grande, o que attribue á viva convecção em que se encontra a camada d'agua, convecção que eleva apparentemente a velocidade de diffusão.

Em virtude da extrema velocidade do processo na platina, as medidas cineticas de Bodenstein não nos esclarecem sobre a causa da acção catalytica da platina, quer ella seja devida á combinação d'um ou de ambos os gazes dissolvidos com o metal, quer este exerça sobre a molecula do hydrogenio uma força dissociante. É possivel, diz Bodenstein, que o estudo d'outras acções catalyticas, em que a platina toma parte, bem como o da influencia d'outros metaes sobre o gaz detonante, lancem de futuro mais alguma luz sobre tão importante assumpto.

Pertencem tambem a esta categoria das reacções heterogeneas os processos catalyticos estudados por P. Sabatier, e que são já hoje de applicação corrente nos laboratorios. Os trabalhos d'este chimico operaram uma verdadeira revolução nos methodos de re-

dução e desdobramento até ha pouco empregados em chimica organica.

Extrahimos d'um interessante artigo ⁽¹⁾ d'este chimico o que se segue, e que é bem de molde a demonstrar a importancia e efficacia dos novos processos por catalyse.

São principalmente o nikel e o cobre, dois metaes d'um accesso facil, que Sabatier emprega neste genero de reacções. O processo consiste essencialmente em fazer passar sobre um d'estes metaes uma corrente dos gazes reagentes. Actuando os metaes pela sua superficie, convém empregá-los num estado de grande divisibilidade, o que se obtem, por exemplo, preparando-os pela redução dos seus oxydos a uma baixa temperatura. O estudo d'esta é da maxima importancia, pois a reacção só se opera entre determinados limites de temperatura. Outro ponto tambem muito importante é o estado de pureza dos gazes que tomam parte na reacção. Os menores vestigios de impurezas, como chloro, bromo, iodo, enxofre, arsenio, etc., são sufficientes para tornarem inactivo o agente catalysador, provavelmente devido a compostos que com elle formam á superficie estes elementos. No que podemos pois chamar a vida d'estes metaes activos, existem tres phases distinctas: uma phase de adaptação, em que o metal se habitua ao desempenho da sua função; outra phase normal em que elle a executa regularmente; e

(1) *Révue generale des sciences*, n.º 19, pag. 842, 1904.

por fim uma phase de declinação, em que perde pouco a pouco as suas propriedades activas. A duração da segunda phase depende, é claro, do grau de pureza dos gazes reagentes, e o seu prolongamento tem sobretudo importancia no caso de metaes raros, como a platina; nos outros casos é preferivel, sob o ponto de vista economico, substituir o catalysador a purificar num alto grau os gazes. Ha tambem processos, postos já em practica nalgumas fabricas em que se prepara o acido sulfurico pela oxydação do gaz sulfuroso em presença de amianto platinado, para fazer recuperar ao agente a sua actividade primitiva.

A actividade do nikel é bastante superior á do cobre, mas em compensação este ultimo é menos influenciado pelas substancias toxicas.

Para a explicação das reduções admite Sabatier a formação d'um hydreto de nikel, constituido por uma tenue camada á superficie do metal, o qual reage a seguir com os outros gazes, hydrogenando-os e tornando o metal de novo apto a formar o hydreto. Na decomposição das substancias organicas admite a formação de compostos instaveis do nikel com o oxydo de carbone, o ammoniaco e os elementos da agua.

As reduções assim operadas podem, segundo o chimico francês, dividir-se em duas categorias: reduções ordinarias e reduções especiaes.

Reduções ordinarias

São as que se obtinham já anteriormente pelos conhecidos processos do zinco e acido chlorhydrico, amalgama de sodio e agua, sodio e alcool, acido iodhydrico em tubo fechado, a altas temperaturas, etc., etc. O novo processo porém, sem apresentar despesa alguma de energia, é quasi sempre preferivel, em consequencia da sua simplicidade e continuidade.

Assim o nikel transforma com grande facilidade os hydrocarbonetos ethylenicos e acethylenicos nos hydrocarbonetos saturados correspondentes. Como a redução dos grupos funcionaes aldehydico e cetónico se não effectua tão facilmente, pode d'este modo reduzir-se qualquer aldehyde ou cetona, em que se dê uma ligação dupla ou tripla, sem se modificar a sua função. Os derivados nitrados são tambem reduzidos em presença do cobre e do nikel, e Sabatier propõe uma preparação industrial da anilina baseada neste processo, que, segundo elle, seria muito economica, empregando, em vez de hydrogenio, gaz pobre.

O mesmo metal permite tambem a redução dos aldehydes e cetonas, não se formando neste caso os incommodos productos accessorios que acompanham a preparação, pelos processos normaes, dos alcooes, a partir d'aquellas substancias.

Pelo contrario, na redução da phenylacethylena sobre o cobre, forma-se, além da ethylbenzina, a diphenylbutana symetrica, habitualmente difficil de preparar.

A redução dos nitrilos dá por esta forma, ao lado das aminas primarias, aminas secundarias e terciarias, resultantes da decomposição das primeiras pela formação d'um composto instavel do metal com o ammoniaco, segundo a hypothese de Sabatier.

Reduções especiaes

São as que antes da introdução dos novos processos na chimica organica só com grande difficuldade se conseguiam realizar ou eram mesmo completamente impossiveis. A transformação, por exemplo, do oxydo de carbone e do anhydrido em agua e methana é um trabalho executado com facilidade pelo nikel.

De grande importancia practica é a hydrogenação do nucleo aromatico que sobre o mesmo metal se consegue obter. Sabe-se a extraordinaria difficuldade com que, apenas nalguns casos especiaes, tal redução se nos torna accessivel pelos processos classicos do acido iodhydrico em tubo fechado, a altas temperaturas, e do amalgama de sodio e agua. Pois com o nikel ella é d'um accesso facilimo. A cycloexana, em virtude d'uma transposição molecular, era sempre substituida por um isomero. Obtem-se hoje com facilidade. Os hydro-

carbonetos homologos da benzina penosamente se transformavam nos derivados cycloexanicos. Actualmente são d'um facil accesso. A anilina, os phenoes foram sempre, pelo contrario, refractarios á fixação dos seis atomos de hydrogenio. Devido ao nikel, são agora todos reductiveis, mesmo os diphenoes, adoptando-se neste caso certas precauções, a fim de se evitar a perda d'agua.

Os homologos da anilina dão um sem numero de aminas primarias, acompanhadas de aminas secundarias, algumas das quaes eram até aqui completamente desconhecidas. No caso dos acidos aromaticos, a redução torna-se impracticavel pelo facto d'esses acidos atacarem o metal; mas, coincidencia curiosa! então ella é operada pelos antigos processos.

D'uma maneira geral podemos dizer que, sempre que não haja alteração do nikel, a redução é possivel, e fica d'este modo aberto um horizonte completamente novo a toda a chimica organica.

Reacções de desdobrimento

As mais importantes são as decomposições, em presença do cobre, dos differentes alcooes primarios, secundarios e terciarios nos respectivos aldehydes, cetonas, hydrocarbonetos ethylenicos e agua. Sabatier baseou nestas reacções um processo practico para a diagnose dos alcooes.

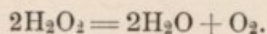
Fazendo variar as condições de temperatura, é, pelo contrario, possível reduzir os aldehydes.

Semelhantemente, ao contacto do nikel, consegue-se, conforme os limites de temperatura entre os quaes se opera, decompôr hydrocarbonetos noutros menos ricos em hydrogenio ou saturar esses hydrocarbonetos mais pobres. Esta mutabilidade dos differentes processos constitue uma das grandes vantagens do methodo da catályse.

Accção das soluções metallicas colloidaes

O estudo dynamico d'estas acções foi comprehendido pela primeira vez com bom exito por G. Bredig. e R. Müller von Berneck ⁽¹⁾.

O caso typico estudado por estes auctores é o da catályse do peroxydo de hydrogenio pela solução coloidal de platina, segundo a equação,



Esta solução é a que conserva mais tempo, sem decrescimento apreciavel, a sua actividade catalytica. Apresenta uma côr castanho-escura e é limpida por transparencia; a sua composição é, quando

⁽¹⁾ *Zeit. f. ph. Chem.* — 31; 258.

muito, d'um atomo-gramma de platina por 1300 litros.

A agua oxygenada empregada nas experiencias era previamente expurgada de electrolytos, visto a influencia precipitante que estes exercem sobre a soluçãõ colloidal, servindo o methodo electrico para reconhecer a sua pureza.

As experiencias foram todas, com excepção das realizadas para a determinação dos coefficients de temperatura, feitas a 25 graus contigrados no thermostat de Ostwald. Vinte centimetros da soluçãõ d'agua oxygenada, a uma concentraçãõ maxima de $\frac{1}{30}$ - H_2O_2 por litro, eram misturados com dez centimetros da soluçãõ colloidal. A intervallos de tempo arbitrarios, tiravam-se mediante uma pipetta dois centimetros da mistura, cuja concentraçãõ em agua oxygenada era determinada pelo volume de permanganato diluido ($0,0015 KMnO_4$ por litro) addicionado.

O que desde logo se nota, é a extraordinaria actividade da soluçãõ colloidal de platina relativamente a outros agentes catalyticos tambem em soluçãõ colloidal, como Co_2O_3 , MnO_2 , CuO_2 , PbO_2 , e Fe_2O_3 . Assim a platina, na diluiçãõ extrema [de um atomo-gramma para 70 milhões de litros d'agua, exerce ainda uma açãõ apreciavel sobre uma quantidade mais de de um milhãõ de vezes superior d'agua oxygenada. Para os outros catalysadores as diluições limites em

que a sua actividade ainda se faz sentir, são respectivamente:

De uma molecula-gr.	de MnO ₂	por dez milhões de litros
» » »	» CoO ₃	» um milhão »
» » »	» CnO ₂	» » » »
» » »	» PbO ₂	» cem mil litros.

Quanto ao estudo cinetico, resulta das numerosas medidas de Bredig em soluções neutras ou levemente acidas que os dados das experiencias satisfazem perfeitamente a uma equação de primeira ordem (monomolecular). As conclusões theoricas que decorrem d'aqui, serão adeante analysadas. Por agora, limitarnos-emos á exposição dos resultados experimentaes. A influencia secundaria resultante da acção catalytica das paredes do recipiente de reacção, perturbando em tantos casos a acção do agente que se pretende estudar, não se faz aqui sentir. É que a superficie catalysadora é neste caso extraordinariamente grande, devido á extrema divisibilidade do metal em particulas da ordem de grandeza dos comprimentos de onda luminosa, e portanto a sua acção é, como vimos, infinita sob o ponto de vista practico relativamente á d'outros agentes.

Eis aqui um quadro que mostra bem a constancia dos valores de K calculados pela formula,

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} .$$

Tabella 7 — Protocol n.º 15. Concentração na mistura $\frac{1}{44}$ H₂O₂ + $\frac{1}{2000}$ Na₂HPO₄ + $\frac{1}{31500}$ Pt por litro :

<i>t</i>	<i>a</i> - <i>x</i>	0.4343 K
0 ..	23.3	—
10	17.7	0.012
20	13.5	0.012
30	10.1	0.012
40	5.8	0.012

Na primeira columna está o tempo em minutos, começado a contar um minuto logo depois de feita a mistura; na segunda columna está directamente o numero de centímetros cubicos da solução de permanganato que, depois do tempo correspondente da primeira columna, eram ainda consumidos por dois centímetros cubicos da mistura. É evidente que este numero é proporcional á concentração do peroxydo na referida mistura.

Em soluções alcalinas não existe formula alguma geral exprimindo a marcha da reacção. Alguns dados parecem satisfazer á equação linear $\frac{dx}{dt} = K$, o que lembra a acção da invertase sobre o assucar de canna no principio da reacção; mas tal formula não é de modo algum geral, verificando se apenas para certas concentrações.

Quanto á influencia da addição de electrolytos, bem como quanto ao que diz respeito á variação da velocidade com as concentrações da platina, nada mais

temos a acrescentar ao que deixámos exposto na primeira parte. O mesmo diremos no que toca á influencia da temperatura e ao envenenamento da platina.

Resta-nos agora expor succintamente algumas das mais importantes considerações theoricas sobre este assumpto. Já nos referimos na primeira parte á explicação adoptada por Bredig, segundo a qual a accellerção da velocidade seria resultante d'um augmento na concentração das substancias reagentes, augmento proveniente da sua maior solubilidade no catalysador do que no dissolvente.

Innumeras explicações foram emittidas antes d'isso para este caso particular. Bunsen, partindo da ideia gravica da affinidade, dizia que os elementos do peroxydo são combinaveis na esphera de attração dos atomos da platina. Abandonou porém mais tarde esta ideia. É curiosa a seguinte explicação de Schönbein, em que está bem patente a influencia das theorias electrochimicas do tempo de Berzelius. Segundo este auctor, o oxygenio activo pode assumir duas formas, uma electropositiva, outra electronegativa, formas que se conservam distinctas nas combinações d'este elemento, dando origem aos ozonidos e antozonidos. A agua oxygenada pertenceria á primeira categoria. A platina, possuindo a propriedade de transformar O^+ em O^- , deveria mudar o peroxydo $HO+O^+$ (equivalentes) em agua HO e oxygenio livre O_2 , porquanto um atomo negativo O^- unir-se-ia immediatamente ao atomo positivo O^+ da molecula mais proxima.

Nernst (4) formulou recentemente uma hypothese para a explicação das velocidades de reacção nos sistemas heterogeneos. Segundo elle, dadas certas circumstancias, as velocidades por nós medidas podem sempre reduzir-se a velocidades de diffusão, porquanto as reacções que decorrem na superficie de separação de duas phases, attingem instantaneamente o seu estado de equilibrio, de maneira que a concentração das substancias reagentes, se a reacção fôr completa, é constantemente nulla nessa superficie, e o que afinal se mede, é a velocidade com que a diffusão e a convecção renovam ahi essas substancias. Já vimos como Bodenstein chegou a uma conclusão analoga para o caso por elle estudado da catályse da mistura detonante pela platina, e como procurou harmonizar os seus pontos de vista com a doutrina de Brunner sobre as reacções heterogeneas, doutrina que não é mais do que uma explanação da ideia de Nernst. É interessante observar como esta ideia lança uma nova luz sobre phenomenos cujo mechanismo nos era até aqui desconhecido. Assim, por exemplo, na dissolução da magnesia nos acidos, junto á superficie de separação da magnesia e da solução acida reina sempre equilibrio, isto é, na proximidade da magnesia a solução está saturada d'ella e, á medida que o acido ahi se diffunde, vai sendo neutralizado, conservando-se tambem ahi a sua concentração constantemente nulla, devido á

(4) *Lehrbuch der theoretischen Chemie*, terceira edição, pag. 539; 1900.

grande velocidade das reacções entre iões, de maneira que, em resumo, a velocidade de dissolução da magnesia é a velocidade com que o acido alcança a superficie de separação. Por meio d'esta theoria relacionam-se phenomenos aparentemente distinctos; a dissolução do magnésio e a da magnesia nos acidos e a do acido benzoico na agua reduzem-se todas á diffusão d'este acido na agua.

Um caso especial de reacções chimicas heterogeneas é a catályse pelas soluções metallicas colloidaes.

Segundo a hypothese de Nernst, o que determina a velocidade total medida é a diffusão dos reagentes atravez uma pellicula muito tenue adherente á superficie de separação das duas phases, visto que tanto a velocidade com que os reagentes entram na camada de diffusão por uma das suas faces, como aquella com que são chimicamente destruidos na outra, são para Nernst muito grandes comparadas com a velocidade do processo physico. Vê-se que, segundo esta theoria, o phenomeno concorda absolutamente com o segundo caso limite (pag. 114) considerado na doutrina de Brunner.

Cada uma das particulas metallicas da solução coloidal está pois rodeada d'uma camada adherente de liquido, na qual se dão as quedas de diffusão, e cuja espessura depende só da temperatura e da intensidade das correntes de convecção do liquido, de modo que, quanto maior fôr a intensidade d'este movimento, tanto mais delgadas serão estas pelles liquidas e tanto mais forte será a corrente de diffusão da substancia dis-

solvida para cada uma das particulas. A quantidade d'essa substancia que no tempo dt se diffunde para cada particula é com effeito expressa pela formula (1)

$$4 \pi r^2 D \frac{c}{d} dt$$

em que D é o coefficiente de diffusão na agua da substancia dissolvida, c a sua concentração media fóra das camadas de diffusão, d a espessura de cada uma d'estas ultimas e r o raio de cada particula, supposta espherica.

Nas ditas camadas reina uma quietação absoluta e a equalisação dá-se apenas por diffusão, enquanto que no resto da solução é a convecção que tende a tornar uniforme a concentração.

A applicação da hypothese de Nernst ao caso especial de que tractamos, tem sido nos ultimos annos vivamente discutida, mas, apezar das criticas que tem soffrido, mantem-se sempre de pé e presta-se a uma elegante interpretação de todos os factos estudados. A questão, debatida sobretudo na Allemanha, está ainda pendente, sendo de crer que em breve novos trabalhos a venham definitivamente resolver.

Assim Sand (2) critica este modo de ver, deduzindo uma formula para a constante de velocidade de diffusão da agua oxygenada, a que chamaremos K_D , na

(1) Veja-se por exemplo: Nernst. *Zeit. f. ph. Chem.*—47; 53.

(2) Henry. G. Sand; *Zeit. f. ph. Chem.* — 51; 1 e seg.

hypothese d'um minimo de convecção. Essa formula é

$$K_D = \frac{12 Dv}{l^2},$$

em que D tem a significação anterior, v é o volume total das particulas metallicas da solução colloidal e l o seu diametro. Por meio d'esta expressão calcula o mesmo Sand a constante para diversos casos. Este calculo é feito, tomando para D, que não está calculado, um valor analogo ao do coeeficiente de diffusão de moleculas mais pesadas, isto é, um valor necessariamente pequeno, e attribuindo ao diametro das particulas um valor maximo de 0.5 μ .

O facto de considerar as particulas esphericas arrasta tambem consigo uma diminuição no valor de K_D , visto ser a esfera solido que para o mesmo volume apresenta a menor superficie e a referida constante ser proporcional á superficie das particulas.

Era pois de esperar que os valores calculados nestas condições fossem muito inferiores, dada a veracidade da hypothese de Nernst, aos valores realmente observados para a velocidade especifica. Comparando porém Sand os valores calculados mediante a expressão anterior com os que resultam das experiencias de Bredig, viu que estes eram notavelmente inferiores aos primeiros (dezaseis vezes menores para uma solução neutra); d'onde conclue: «vemos pois, que as reacções de Bredig decorrem muito mais devagar do que se se pudessem conciliar com a hypothese de Nernst».

George Senter ⁽¹⁾ leva mais longe as consequencias que decorrem do calculo de Sand. Demonstra elle que, sendo o valor minimo calculado para K_D muito grande comparativamente com o valor de K medido por Bredig, a concentraçãõ da agua oxygenada á superficie das particulas metallicas não deve differir sensivelmente da concentraçãõ media da soluçãõ. Se K_D for n vezes maior do que K , será segundo o mesmo auctor

$$Cr = \frac{n-1}{n} C,$$

em que Cr representa a concentraçãõ á superficie das particulas e C a concentraçãõ media.

De facto é, como vimos,

$$Cr = \frac{15}{16} C;$$

o que nos mostra que um augmento na convecçãõ, augmentando K_D , por maior que seja, nunca poderá tornar $Cr = C$ e por isso o augmento de Cr e consequentemente o da velocidade de reacçãõ serão sempre inferiores a $1/15$ do seu valor.

Por ser $K_0 Cr = Kc$, chamando K_0 á constante de velocidade da reacçãõ chimica, segue-se que nesse caso esta constante coincide sensivelmente com a con-

⁽¹⁾ *Zeit. f. ph. Chem.* — 52; 737.

stante de velocidade medida; logo, das tres hypotheses que podemos formular a respeito do mecanismo d'este processo, de ser a velocidade da reacção muito grande, comparada com a do processo physico (hypothese de Nernst), de serem estas duas velocidades sensivelmente eguaes ou de ser pelo contrario a velocidade de diffusão muito grande em relação á velocidade do processo chimico, é esta ultima a que se nos impõe, suppondo exacto o calculo de Sand.

Como corollario do que precede, não pode acceitar-se a explicação dada por este mesmo auctor para esclarecer o facto da velocidade observada crescer mais depressa do que a concentração do catalysador. Consiste ella em admittir que, augmentando a concentração do catalysador, augmenta correlativamente a convecção do liquido, devido ao maior desenvolvimento gazoso, e portanto a velocidade. Ora, segundo acabamos de ver, este augmento na convecção não pode augmentar a velocidade de reacção de mais de $\frac{1}{15}$, o que é insufficiente para esclarecer os resultados de Bredig; segundo elles, tornando-se a concentração do catalysador dupla, a velocidade triplica. Temos pois de procurar uma outra explicação, baseada, é claro, em considerações de ordem chimica, o que não parece facil.

Por outro lado, se admittirmos a veracidade da hypothese de Nernst, torna-se muito facil aclarar a referida falta de proporcionalidade, partindo da influencia da convecção sobre a velocidade, bem como outros pontos relacionados com este, para os quaes se não

antevê uma explicação plausível na hypothese que decorre do calculo de Sand.

Se não, vejamos. Augmentando a concentração do catalysador, augmenta o desenvolvimento gazoso e portanto a convecção, o que tem como resultado augmentar K_D , que, na hypothese de que tractamos, coincide com a velocidade medida. Mas, dir-se-ha, nesse caso, de soluções contendo a mesma quantidade do catalysador e diversamente ricas em peroxydo, deve apresentar maior velocidade a mais concentrada, quando é justamente o contrario que se observa. Com effeito, K diminue, ainda que muito pouco, quando a concentração da solução em peroxydo augmenta (1). É que, explica Senter, temos aqui a attender a outras circumstancias; assim, a formação de bolhas gazosas á superficie das particulas, interrompendo a camada de diffusão, deve retardar o processo, e este impedimento augmenta, é claro, com a concentração em peroxydo, de maneira a não só contrabalançar, mas mesmo exceder a acção acceleratriz, resultante da maior agitação do liquido. Por outro lado, o impedimento que tem logar em cada particula, não influe em nada o que se dá em qualquer das outras; a conclusão a tirar é de que, se tivéssemos de attender apenas a esta circumstancia, a velocidade deveria ser proporcional á concentração do agente catalytico. Se entrarmos agora em linha de conta com o augmento na convecção,

(1) *Bredig und Ikeda; Zeit. f. ph. Chem.* — 37; 1, (1901).

augmento que não provém só do maior desenvolvimento gazoso, mas tambem de crescer o numero de movimentos broronianos das particulas, temos a explicação cabal da lei que relaciona a velocidade com a concentração do catalysador; e do que fica dito conclue-se tambem que, para soluções nas quaes o oxygenio desenvolvido não é sufficiente para saturar a solução, K deve ser independente da concentração do peroxydo e proporcional á concentração do catalysador. É o que na verdade os dados experimentaes de Bredig confirmam (4).

Vemos pois que, na hypothese de ser a velocidade medida a do processo physico, todos os factos estudados recebem uma explicação das mais simples.

Notaremos porém que, para o caso de serem K_0 e K_D sensivelmente eguaes, as considerações anteriores subsistem, posto que d'uma maneira menos nitida. Ellas levam-nos pois a crer, não que a hypothese de Nernst seja a verdadeira, mas simplesmente que K_D não deve ser muito grande comparado com K . O que torna mais verosimil a referida hypothese, é, em primeiro logar, o pequeno valor do coefficiente de temperatura, e, depois, as variações á lei logarithmica simples serem independentes do catalysador, o que só se comprehende bem, tractando-se d'um phenomeno physico.

Convencido pois Senter de que os resultados de

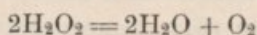
(4) Veja-se: Sand, log. cit., pag. 644.

Sand não são de modo algum verosímeis, procurou ver quaes os erros provaveis commettidos na deducção dos seus calculos.

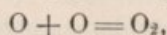
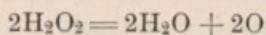
Da discussão por elle feita resulta que se não pode attribuir a discordancia existente entre os valores de K_D e K , nem ao valor minimo dado ao coeffericiente de difusão D , nem tão pouco á grandeza que Sand indigita como maxima para o diametro das particulas. Resta uma terceira causa de erro provavel: supôr-se que toda a superficie de cada particula actua catalyticamente. Ora é bem provavel que nem toda essa superficie seja activa. Varios factos parecem fallar em favor d'esta ultima hypothese; assim, por exemplo, a circumstancia da actividade da platina recrudescer, depois da eliminacção de CO , quando envenenada por este agente. Parece bem que a superficie da platina é por este processo libertada d'alguma impureza que a paralysa em parte. E pode acontecer que esta impureza seja um oxydo intermedio de platina (talvez PtO_2), servindo para o transporte do oxygenio, por meio do qual o metal exerça a sua actividade catalytica. Esta supposicção é mais do que sufficiente para dar conta da disparidade entre o valor calculado e o medido, e consequentemente, sem serem feitas experiencias neste sentido, não se pode acceitar a critica de Sand como invalidando a theoria de Nernst. Acresce que na deducção de K_D não se attendeu á influencia retardatriz que deixámos atraz assignalada, proveniente da formaçção de bolhas gazosas á superficie das particulas metallicas. Esta causa de erro é

no entanto minima e insufficiente para esclarecer por si só a referida discordancia.

Do estudo feito até aqui devemos concluir que a theoria de Vant'Hoff, segundo a qual, pela lei da velocidade, podemos deduzir o numero de moleculas reagentes, isto é, a ordem da reacção, não se pode applicar sem mais nada aos systemas heterogeneos, porquanto pode acontecer que a velocidade medida seja a d'um phenomeno physico de diffusão e o estudo cinetico nestas condições em nada nos elucidará sobre a marcha da reacção. Por conseguinte a explicação que se dá para assimilar a decomposição da agua oxygenada a uma reacção monomolecular, parece-nos, emquanto o mecanismo do processo não fôr conhecido mais de perto, pelo menos desnecessaria. Consiste ella em suppôr que a reacção



se passa em duas phases :



sendo a velocidade da segunda reacção practicamente infinita, comparada com a da primeira, de modo que a velocidade total medida coincide com esta.

Nernst ⁽¹⁾ estudou tambem a catályse da mistura

⁽¹⁾ *Zeit. f. ph. Chem.* — 37; 448.

oxhydrica pela platina colloidal. Os principaes resultados a que chegou, resumem-se no seguinte :

A platina não perde a sua actividade, mesmo depois de ter transformado uma quantidade milhões de vezes maior do que a sua (em moleculas-grammas) das substancias reagentes.

O producto da reacção é agua, sem vestigios de ozone ou do peroxydo.

Sendo a mistura detonante pura, a velocidade medida segue a lei logarithmica simples.

Se a relação dos volumes gazosos não fôr a normal ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$), o processo decorre como se o gaz que existe em excesso servisse apenas de dissolvente.

O coefficiente de temperatura é muito pequeno e torna-se negativo a altas temperaturas.

Todos estes factos nos levam a encarar ainda a velocidade medida como a d'um phenomeno physico.

Acção das diástases

As reacções provocadas por estes agentes são variadissimas, como decomposições e syntheses, oxydações e reduções, um grande numero de hydratações, acções coagulantes e descoagulantes. O prototypo das decomposições é a fermentação da glycose, dando gaz carbonico e agua em presença da zymase de Büchner. Já vimos ao tractar do equilibrio que as diástases são capazes de realizar muitas syntheses.

As enzymas que favorecem as oxydações em presença do oxygenio do ar, tomam o nome de oxydases, e desempenham, como veremos, um papel importantissimo nos organismos (¹).

As reductases ainda não estão tão bem estudadas. A fixação dos elementos da agua dá por vezes origem

(¹) Um bello estudo sobre oxydases é o de Paul Sée: *Thèse pour le Doctorat en Médecine. Évreux, 1905.*

a uma simples alteração da função da substancia fermentiscivel, como no caso da urêa, que d'esse modo se transforma em carbonato de ammonio, na presença da uréase; mas quasi sempre ha um desdobramento. Tal é o caso do amido, transformando-se em maltose e dextrina sob a influencia da amylase; da saccharose, da lactose, da maltose, dando glycose, levulose, galactose pela acção das diastases invertina, lactase e maltase; a hydrolise dos glycosídeos com a da amygdalina pela da emulsina. Os fermentos que provocam as decomposições anteriores, dizem-se hydrolyticos. Pertencem tambem a este grupo o succo pancreatico e as lipases, que saponificam as gorduras, transformando-as em acidos gordos e glycerina.

O mesmo se dá com as proteases, como a pepsina e trypsinina, que decompõem as materias albuminoides em peptonas, leucinas, tyrosinas, etc.

Entre os fermentos coagulantes, citaremos o fibrinofermimento que faz coagular o sangue, a chimosina que faz coagular o leite e o que produz a formação das gelatinas vegetaes.

Um grande numero de funções vitaes sabe-se hoje que são regidas por enzymas, actuando catalyticamente. Não só a digestão e a assimilação são favorecidas por estes agentes; a combustão do carbone da substancia protoplasmatica, fonte da energia vital, opera-se sob a influencia das diástases a que demos o nome de oxydases.

Com effeito, o oxygenio do ar, á temperatura ordinaria, é um elemento muito pouco activo, incapaz

de promover a reacção citada com uma velocidade apreciavel. Como diz Ostwald, dos tres processos que podem acelerar uma reacção, elevação de temperatura, concentração das substancias reagentes e catályse, é este ultimo o de mais vasto e facil emprego nos diferentes organismos. Os dois primeiros são necessariamente limitados, visto os organismos não poderem subsistir senão entre limites determinados de temperatura e a concentração encontrar um limite natural na solubilidade das substancias. Comprehende-se portanto que uma grande parte da chimica physiologica seja reductivel ao estudo das acções catalyticas. Alguns auctores, como C. Ludwig e F. Hofmeister, não duvidam mesmo affirmar que as multiplas e complexas reacções que tõem logar dentro das cellulas vivas, são todas provocadas por diástases especiaes. Para elles a chimica physiologica não é mais do que um capitulo da catályse.

A applicação dos processos tão fecundos da chimica-physica moderna ao estudo da acção dos fermentos offerece aqui difficuldades extremas, por vezes ainda insuperaveis, em consequencia da extraordinaria facilidade com que estes agentes perdem a sua actividade catalytica. Não é pois de admirar que este estudo permanecesse por fazer até ainda ha poucos annos. Faziam-se, sim, a este respeito investigações experimentaes, mas de ordem meramente qualitativa. A applicação das leis da dynamica chimica e a execução correlativa de medidas quantitativas é que é propriamente recente. Hoje mesmo este estudo ainda está pode

dizer-se em embrião, para o que contribue em grande parte a insufficiente preparação technica e mathematica da maior parte dos biologistas. Não falta, é verdade, o material, e os escriptos sobre este ponto constituem já uma verdadeira litteratura, mas os resultados obtidos num assumpto tão complexo é que permanecem ainda vagos e por vezes mesmo discordantes.

Entre os homens de sciencia que se tõem occupado d'este assumpto, considerado debaixo d'um ponto de vista verdadeiramente moderno, destacam Tompson, O'Sullivan, Tamman, Croft Hill, Duclaux e por ultimo Victor Henry.

Sendo-nos impossivel, dada a indole do nosso trabalho, expor com o desenvolvimento desejavel os methodos empregados e os resultados obtidos, limitarnos-hemos a resumir alguns pontos mais importantes, passando em seguida, como exemplificação, ao estudo d'um caso especial.

Para o estudo experimental da influencia das diferentes diástases ser proveitoso, é evidentemente necessario que a actividade catalytica do fermento permaneça inalterada durante a experiencia. Segundo as experiencias de Tamman, um grande numero de fermentos decompõem-se com o tempo em productos não activos, de modo que a sua actividade se vai gastando pouco a pouco. Póde neste caso demonstrar-se, como faz Tamman (1), que a reacção é necessariamente li-

(1) Cohen. loc. cit. pag. 27.

mitada, ficando uma parte da substancia sempre por decompôr, mesmo na presença d'uma grande quantidade de enzima actuando durante um tempo indefinido (4).

(4) Eis aqui essa demonstração.

Seja a a concentração original da substancia b do fermento e sejam tambem $a-x$ e $b-y$ as concentrações correspondentes, depois do tempo t . Teremos para a velocidade de reacção

$$\frac{dx}{dt} = K (a - x) (b - y),$$

suppondo que a reacção é mono-molecular e admittindo a proporcionalidade entre a velocidade e a quantidade da diástase.

Se agora a decomposição do fermento se der segundo uma equação de primeira ordem, temos por outro lado,

$$C = \frac{1}{t} \ln \frac{b}{b-y},$$

ou, o que vale o mesmo,

$$e^{Ct} = \frac{b}{b-y},$$

d'onde

$$b-y = \frac{b}{e^{Ct}}.$$

A substituição d'este valor na primeira equação dá

$$\frac{dx}{dt} = K (-x) \frac{b}{e^{Ct}},$$

É indispensavel pois, antes de mais nada, certificarmo-nos se a actividade do agente não declina durante a experiencia. Adeante expômos os processos empregados para este fim por Henry.

O estudo da variação da velocidade com o tempo

ou ainda:

$$\frac{ax}{a-x} = \frac{Kb}{e^{Ct}} dt,$$

e, integrando,

$$\ln \frac{a-x}{a} = -\frac{K}{C} b \left(1 - \frac{1}{e^{Ct}} \right)$$

Conhecidos K , e , a , e , b , esta formula dar-nos-ha x , a quantidade da substancia transformada depois do tempo t . Para $t = \infty$, vem

$$\ln \frac{a-x}{a} = -\frac{K}{C} b$$

$$-\frac{K}{e^C} b = \frac{a-x}{a}$$

ou

$$\frac{1}{\frac{K}{e^C} b} = \frac{a-x}{a}$$

d'onde

$$\frac{a}{\frac{K}{e^C} b},$$

quer dizer, mesmo depois d'um tempo infinito, a quantidade a da substancia primitiva não está de todo transformada.

mostra que a lei da velocidade é alterada pela presença do catalysador e que portanto não se tracta d'uma catályse pura. Esse estudo permite-nos tambem formular hypotheses sobre a maneira por que o agente actua, como, por exemplo, a de que forma com a substancia reagente combinações instáveis, physicas ou chimicas, mediante as quaes se opera a transformação.

Em geral, os productos da reacção exercem uma influencia retardativa sobre ella. Assim a salicina é incompletamente hydrolizada pela emulsina, mas, afastando a saligenina, um dos productos da reacção, saccudindo com ether, toda ella se hydroliza. Póde demonstrar-se tambem esta mesma influencia realizando duas reacções: numa o fermento actua sobre a substancia por transformar; noutra, realizada em condições identicas, adiciona-se a essa substancia uma certa quantidade dos productos da reacção. Verifica-se que a velocidade da primeira é, desde o principio, superior á da segunda.

Um facto bem estabelecido é que estas reacções não apresentam, como se julgava, uma marcha caprichosa, impossivel de formular mathematicamente, mas que seguem, como as demais, as leis da chimica-physica.

Não raro o biologista se encontra em presença d'um extracto organico, que actua sobre diferentes substancias, sem poder assegurar se o liquido em questão contém uma só enzyrna, capaz de provocar varias reacções, ou se, pelo contrario, encerra varias enzyrnas, cada uma peculiar a um processo especial. Para

não citar senão um exemplo: o succo pancreatico digere a albumina do ovo, a fibrina, a caseína, a gelatina, etc.

É practicamente impossivel separar as differentes diástases d'um d'estes extractos. Os diversos methodos empregados são bastante grosseiros e alteram a enzyrna, como a acção dos acidos e das bases, precipitação fraccionada, aquecimento gradual, de maneira a destruir umas e a poupar outras, etc. É aqui que o estudo das velocidades de reacção se mostra d'um grande alcance pratico, como vamos ver.

Se tivermos duas reacções independentes, effectuando-se a um tempo no mesmo meio, em virtude do principio da coexistencia, ellas não se devem influenciar mutuamente, cada uma deve decorrer como se tivesse logar de per si só. Este principio é corroborado por numerosas experiencias relativas á velocidade e ao equilibrio. Como consequencia, duas reacções dependentes de catalysadores differentes não se devem influenciar, quer a catályse seja pura, quer mediata. Mas já não podemos fazer a mesma affirmacão, quando se tracta de duas reacções reguladas pelo mesmo agente catalytico; se ambas as reacções são catályses puras, o principio ainda é applicavel; se uma d'ellas é uma catályse pura e a outra uma catályse mediata, a velocidade d'esta ultima não deve ser alterada, mas sim a da primeira que diminue. Se ambas são catályses mediatas, como parece ser o caso para as diástases, a velocidade de qualquer das reacções deve evidentemente diminuir, visto o agente accelerator se repartir

por ambás ellas, quer dizer, neste caso a velocidade de transformação da mistura deve ser inferior á somma das velocidades de transformação de cada substancia em separado.

Temos assim á mão um meio precioso para avaliar se duas fermentações differentes são ou não aceleradas pelo mesmo fermento. Para isso estudaremos a velocidade de cada uma em particular e depois a velocidade de transformação da mistura; conforme esta fôr inferior ou egual á somma das outras duas, concluiremos que cada fermentação é favorecida pela mesma ou por differentes diástases.

Passamos agora ao estudo d'um exemplo bem conhecido a

Acção da invertase

O'Sullivan e Tompson (¹) tinham chegado á conclusão nos seus trabalhos relativos á acção da invertase sobre a saccharose, que a velocidade de transformação d'esta ultima era regida pela lei logarithmica, tal qual como em presença de acidos diluidos. Este resultado foi porém devido a meras circumstancias occasionaes. Os mesmos auctores não estudaram a influencia da concentração da solução de saccharose sobre a velocidade de reacção, pois um tal estudo mostrar-lhes-ia logo que a velocidade não segue a lei da acção de

(¹) Invertase. *Journ. of. Chem. Soc.* 1890, 57; 834 a 930.

massa, da maneira por que esta lei é applicada no caso dos acidos.

Foi Duclaux (1) o primeiro a fazer a critica d'estas experiencias, mostrando que, entre limites determinados, a velocidade é independente da concentração do assucar. Generalizando esta conclusão, admite que a velocidade não depende da quantidade da substancia a transformar e que é constante

$$\frac{dx}{dt} = K,$$

reduzindo-se a curva de reacção a uma linha recta.

Isto, no principio da reacção. Observando já tambem por outro lado a influencia retardativa, exercida pelos productos da fermentação, entra em linha de conta com ella, mas d'uma maneira arbitraria, chegando a uma formula, que contém duas constantes. Como a generalisação do principio mencionado é falsa e Duclaux suppõe que a acção das diástases é uma acção especial, «*sui generis*», não seguindo a lei da acção de massa, a sua formula não pode servir para representar a lei da hydrolise da saccharose, em presença da invertase.

A. Browre (2), em 1902, tentou dar uma explicação d'este processo, admittindo a formação d'um composto

(1) *Traité de Microbiologie*, 1899.

(2) *Enzyme Action. Jour. of Chem. Soc.*, abril, 1902, 373 a 388.

intermedio da saccharose com a invertase, mas não attende á influencia que exercem sobre a velocidade os productos da reacção.

Ao mesmo tempo H. Brown e Glendinning (1) admittem tambem que a diástase forma com o assucar de canna uma combinação intermedia com uma velocidade practicamente instantanea, combinação que se desdobra dando os productos da reacção e regenerando a invertase. Suppondo mais, como fazem estes auctores, que essa reacção intermedia é completa recaímos no caso já anteriormente tractado a pagina 53 e a expressão da velocidade será dada pela formula :

$$\frac{dx}{dt} = K.$$

Como atraz dissemos, quando a quantidade da substancia que se transforma fôr inferior á do catalysador a velocidade deve seguir a lei logarithmica. Este modo de encarar os phenomenos dá pois conta do facto observado da velocidade ser independente da concentração para diluições medias e variar proporcionalmente a ella para diluições extremas. Mas tal theoria mostra-se impotente para abranger todos os factos estudados, nomeadamente os que dizem respeito á influencia dos productos da reacção.

(1) *Jour. of. Chem. Soc.*, abril, 1902; 388 a 700.

Experiencias de Victor Henry

V. Henry que estudou minuciosamente esta acção, collocando-se no campo da chimica-physica, chegou a estabelecer uma formula geral, satisfazendo aos requisitos scientificos e que representa satisfactoriamente todas as observações experimentaes até hoje realisadas.

É do methodo por elle seguido e dos principaes resultados a que chegou que passamos a occupar-nos.

Em primeiro logar é necessario que as differentes experiencias sejam comparaveis entre si, quer dizer, que a actividade do fermento seja a mesma em todas ellas. Ora uma solução opalescente de invertase depois de ter sido filtrada varias vezes não é ainda comparavel a si mesma; é indispensavel deixar que se formem, abandonando-a algum tempo a si, espontaneamente precipitados que se não podem evitar.

Em seguida outro ponto capital a que já nos referimos é o de reconhecer se essa actividade se conserva constante durante cada experiencia.

Henry tendo chegado por um processo empirico a uma formula com uma unica constante e a que satisfazem os dados experimentaes, aproveitou-a para este fim.

Para isso preparava uma solução de saccharose a que juntava uma certa porção de invertase. Suppondo a concentração inicial da saccharose egual a a pas-

sado um certo tempo essa concentração passava a ser « $a - x$ ».

Nesta altura preparava uma segunda solução na qual a concentração do assucar de canna era a mesma $a - x$ e a que juntava assucar invertido de modo á sua concentração ser egual a x ; a esta solução adicionava em seguida a mesma quantidade de invertase que na solução anterior. Comparava assim a velocidade d'uma reacção em que a diástase tinha ja invertido $\frac{x}{a}$ da saccharose com a d'outra na qual essa diástase ainda não tinha actuado.

Essa comparação era feita, calculando pela formula empirica as constantes para as duas reacções, constantes que resultavam eguaes; d'onde concluia que a actividade da enzyrna não era alterada pela reacção.

Chegou por outro lado tambem ao mesmo resultado, preparando uma solução de saccharose que fragmentava em volumes eguaes a que adicionava a mesma porção de invertase. Juntando a cada um d'estes volumes a mesma porção de saccharose em momentos differentes, e calculando a seguir pela referida formula as respectivas constantes, obteve sempre o mesmo valor.

Posto isto, passou ao estudo cinetico da reacção.

Estudou em primeiro logar a influencia retardativa que sobre a velocidade exercem os productos da reacção, verificando que:

Primeiro. Esta acção é tanto mais intensa, para a

mesma quantidade inicial de saccharose, quanto maior fôr a quantidade de assucar invertido.

Segundo. A mesma porção de assucar invertido retarda tanto mais, quanto menor fôr a quantidade de assucar primitivo por inverter (importante).

Terceiro. Esta acção é devida quasi unicamente á levulose.

Em seguida passou ao estudo do modo de variação da velocidade com a concentração da saccharose. Esta variação é muito diversa da que exige a lei da acção de massa, para o caso d'uma reacção monomolecular simples.

Senão vejamos :

Para soluções diluidas, isto é, inferiores á decinormal, a velocidade augmenta com a concentração; mas tal não succede já para soluções medias, entre a $\frac{1}{10}$ — e a $\frac{5}{10}$ — normal, e para soluções mais concentradas; para as primeiras, a velocidade é independente da concentração e para as segundas, diminue, á medida que esta augmenta.

O principio da proporcionalidade entre a velocidade e a quantidade do catalysador ainda aqui se mantém; com effeito, Henry achou que a velocidade de inversão é proporcional á quantidade de invertase.

Baseando-se nas suas experiencias que deixamos resumidamente expostas, procurou Henry estabelecer uma theoria da reacção que lhe permitisse chegar a uma formula racional, representando o andamento do phenomeno chimico. A formula empirica a que nos referimos, além do defeito da sua procedencia, dá va-

lores diferentes para a constante, conforme a concentração da saccharose.

Considerando que a reacção decorre, como se a invertase se repartisse pela saccharose e pelo assucar invertido, supõe elle que a diástase se combina por um lado com o assucar de canna e por outro lado com a levulose, e que estas combinações, sendo incompletas, dão logar a equilibrios regidos pela lei da acção de massa. A combinação da enzyma com a saccharose é que depois, decompondo-se, dá os productos da reacção produzindo assim o phenomeno da fermentação.

Sejam $a - x$ a quantidade da saccharose depois do tempo t , X a porção do fermento por combinar, Y a pue está combinada á saccharose e Z a quantidade reunida á levulose, teremos, pela applicação da lei de Guldberg e Waage aos dois equilibrios

$$X.(a - x) = K.Y \quad \text{e} \quad X.x = K'.Z;$$

por outro lado se a porção do fermento addicionada no principio da experiencia foi q , será tambem

$$q = X + Y + Z.$$

A resolução d'estas tres equações dá

$$X = \frac{q}{1 + \frac{1}{K}(a - x) + \frac{1}{K'}x}$$

$$Y = \frac{q \frac{1}{K} (a-x)}{1 + \frac{1}{K} (a-x) + \frac{1}{K'} x}$$

$$Z = \frac{q \frac{1}{K_1} x}{1 + \frac{1}{K} (a-x) + \frac{1}{K'} x}$$

A concentração do composto formado pela diástase e pela saccharose é também Y e a sua velocidade de decomposição ser-lhe-á proporcional, isto é,

$$\frac{dx}{dt} = K_1' \cdot Y = K_1' \cdot \frac{q \frac{1}{K} (a-x)}{1 + \frac{1}{K} (a-x) + \frac{1}{K'} x}$$

Para uma concentração determinada da diástase é

$$K_2 = K_1' \cdot q \cdot \frac{1}{K} = \text{const.}$$

e a velocidade da reacção vem representada por

$$\frac{dx}{dt} = K_2 \frac{a-x}{1 + \frac{1}{K} (a-x) + \frac{1}{K_1} x}$$

Fazendo

$$m = \frac{1}{K} \quad \text{e} \quad n = \frac{1}{K_1}$$

e integrando de maneira a determinar a constante de integração pela condição de ser $x=0$ para $t=0$, obtem-se para o valor de K_2 a equação

$$K_2 = \frac{a}{t} \left[(m-n) \frac{x}{a} + n \ln \frac{a}{a-x} \right] + \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}.$$

Uma vez determinadas pelos dados experimentaes as constantes m e n , K_2 deve conservar sempre o mesmo valor, qualquer que seja a concentração da saccharose e a quantidade de assucar invertido presente na solução. É na verdade o que demonstram todas as experiencias executadas por Henry neste sentido, cabendo todos os factos até hoje conhecidos dentro d'esta formula. Não quer isto, é claro, dizer que a hypothese de Henry seja a verdadeira, passando-se os phenomenos realmente assim. Mas o valor d'uma theoria mede-se pela sua importancia practica, devendo servir para conduzir e orientar a experimentação, e a que acabamos de expôr satisfaz justamente a todos estes requisitos, pois mediante ella foi possivel estabelecer mathematicamente a lei da velocidade de reacção, tendo falhado pelo contrario todas as tentativas para induzir uma formula empirica conveniente.

Vejamos rapidamente como a formula anterior está de accordo com as conclusões experimentaes que expuzemos.

A velocidade no principio da reacção, obtem-se fa-

zendo $x = 0$, logo

$$\frac{dx}{dt} = K_2 \frac{a}{1 + \frac{1}{K} a}$$

Se a for muito pequeno, $\frac{a}{K}$ pode desprezar-se em relação á unidade e temos $\frac{dx}{dt} = K_2 a$, quer dizer, para soluções muito diluidas a velocidade é proporcional á concentração, como tínhamos visto.

Se pelo contrario o valor de $\frac{a}{K}$ for muito grande relativamente á unidade, vem $\frac{dx}{dt} = \text{const.}$, isto é a velocidade é independente da concentração (1).

A expressão da velocidade toma a forma

$$\frac{dx}{dt} = K_2 \frac{a_1 - x}{1 + \frac{1}{K} (a_1 - x) + \frac{1}{K_1} (x + i)}$$

para o caso de no principio da reacção estar presente a quantidade de assucar invertido i . A velocidade inicial é então

$$\frac{dx}{dt} = K_2 \frac{a_1}{1 + \frac{a_1}{K} + \frac{i}{K_1}}$$

(1) Comparar com pag. 151.

Esta formula mostra: que, quanto maior for i , sendo a_1 constante, tanto menor será essa velocidade (primeira lei); que, para o mesmo valor de i , a diminuição da velocidade será tanto maior quanto menor for a_1 (segunda lei).

Recentemente (1) o mesmo chimico apresentou a seguinte formula

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K \times F \times a}{1 + ma + ni},$$

em que K é uma constante, F a quantidade do fermento, a porção da substancia que se transforma no tempo t , i a dos productos da reacção no mesmo tempo e m e n duas constantes relativas á influencia retardativa que a substancia reagente e os productos da reacção exercem sobre a diastase. Esta lei, em que se attende á quantidade do fermento, é mais geral, abrangendo segundo Henry os casos da invertina, emulsina, maltase, amylase e trypsina.

(1) Congresso dos Physiologistas em Bruxellas, 30 de agosto a 3 de setembro de 1904.

BIBLIOGRAPHIA DA CATÁLYSE

- Arrhenius (Svante) — *Über die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Elektrolyten.* (*Zeit. f. ph. Chem.*, t. v, pag. 1).
- Bodenstein (Max.) — *Katalyse und Katalysatoren.* (*Chem. Zg.* t. xxvi, pag. 1075 a 1079.) *Heterogene katalytische Reaktionen: I, II e III* (*Zeit. f. ph. chem.*, 46, 725; 49, 41 e 53, 166).
- Botazzi — *Chimica-fisica*, 1906 — (capitulos IV e V.)
- Bredig (G.) — *Anorganische Fermente* (*Habilitationsschrift, Leipzig*, 1901); veja-se tambem *Zeit. f. ph. chem.*, 37, p. 1 a 68, 31, 258, (1899). *Die Elemente der chemischen Kinetik mit besonderer Berücksichtigung der Katalyse und der Fermentwirkung.* (*Ergeb. der Physiol.* — 1902, t. I, pag. 134 a 212).
- Brunner (E.) — *Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. Auszug aus der Göttinger Dissertation*, 1903. (*Zeit. f. ph. chem.*, 1904, t. XLII, p. 56).
- Conroy (James T.) — *La catalyse et ses applications.* — *Mon. Scient.* — 1903, t. 59, p. 182.
- Cohen (Ernst) — *Vorträge für Ärzte über physikalische Chemie.* — 1901. — Segunda e terceira preleção.
- Collan (Uno) — *Ein Beitrag zur Kenntniss der Autokatalyse.* (*Zeit. f. ph. Chem.*, t. x, p. 130).
- Ernst (Carlo) — *Über die Katalyse Knallgases durch kolloidales Platin.* — (*Zeit. f. ph. Chem.*, t. xxxvii, p. 448 a 484, 1901).
- Euler. — *Zur theorie der Katalyse.* (*Berich der deut. chem. Gesel.* t. 33, p. 3202). (*Zeit. f. ph. Chem.*, t. 36, p. 641; t. 47, p. 353, 1904; t. 28, p. 619).
- Henry (Dr. Paul.) — *Über die wechselseitige Umwandlung der Laktone und der Oxysäuren.* (*Zeit. f. ph. Chem.* t. x, p. 120).
- Henry (V.) — *Lois generales de l'action des diastases*, 1903.

- Hugues (R. E.) — *Action catalytique de l'eau*. (*Philosophical Magazine and jour. of sc.*, t. XXXIII, p. 531 a 534 e t. XXXIII, p. 471).
- Konowalow — *Über die Bildung und Zersetzung der Ester*. (*Zeit. f. ph. Chem.*, t. II, p. 6).
- Kohn (E.) — *Idées nouvelles sur les phénomènes catalytiques* (*Chimie Biol.*, p. 433).
- Kullgren (Carl) — *Einige Bemerkungen über die Reaktionsgeschwindigkeit bei katalytischen Reaktionen. Eine Erwiderung an Herrn Euler* (*Zeit. f. ph. Chem.*, 1905, t. LI, p. 108).
- Lewis (Gilbert N.) — *Zersetzung von Silberoxyd durch Autokatalyse*. — (*Zeit. f. ph. Chem.*, t. LII, p. 310, 1905).
- Nernst (W.) — *Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen*. (*Zeit. f. ph. Chem.*, 1904, t. XLVIII, p. 52). *Katalitische Wirkungen* (*Theoretische Chemie*, 1898).
- Ostwald — *Katalitische Wirkungen* (*Lehrbuch der allgemeinen Chemie*). *Reaktionsgeschwindigkeit und Katalyse* (*Grundriss der allg. Chem.* 3^{te} Auflage. Leipzig). *Ueber Katalyse* (*Zeitschrift für Elektrochemie*, 1901, fasc. 72, p. 999).
- Sand (Henry J. S.) — *Die Rolle der Diffusion bei der Katalyse durch kolloidale Metalle*. (*Zeit. f. phys. chem.*, 1905, t. LI, p. 641).
- Seé (Pierre) — *Oxydases et métaux ferments* 1905.
- Senter (George) — *Die Platinkatalyse des Wasserstoffsperoxyds von Standpunkte der Difusion*. (*Zeit. f. ph. chem.*, 1905, t. LII, p. 737).
- Sammel (A. A. Noyes e G. V.) — *Recherches pour expliquer différentes types d'action catalytique*. (*Zeit. f. ph. Chem.*, t. XLI, pag. 11 a 27).
- Trevor (J. E.) — *Über die Messung kleiner Dissociationsgrade*. (*Zeit. f. ph. Chem.*, t. X, p. 321).
- Zengelis (C.) — *Zür Theorie der chemischen Katalyse*. (*Ber. ch. Ges.*, t. XXXIV, p. 198 a 199).



/3-3-909

INDICE

Prefacio.....	Pag. VII
---------------	-------------

PARTE I

Generalidades sobre as acções catalyticas

A catályse na historia da chimica	3
Catalysadores.....	13
Theorias da catályse.....	28
Estudo positivo da catályse	40

PARTE II

Alguns casos de catályse

A catályse pelo vapor d'agua	79
A catályse nas misturas homogeneas.....	95
A catályse nas misturas heterogeneas	104
Acção das soluções metallicas colloidaes	122
Acção das diástases	138
Bibliographia da catályse.....	157

