

FELISMINO RIBEIRO GOMES

Bacharel formado em Filosofia

ESTUDOS

SOBRE A

COMPOSIÇÃO DO IÃO COMPLEXO

DE

COBRE E AMONÍACO



COIMBRA

Imprensa da Universidade

1915

Sala 5
Gab. —
Est. 56
Tab. 20
N.º 19

Saa 5
Cab. -
Est. 56
Tab. 20
N.º 19

UNIVERSIDADE DE COIMBRA
Biblioteca Geral



130108843X

ESTUDOS

SÔBRE A

COMPOSIÇÃO DO IÃO COMPLEXO

DE

COBRE E AMONÍACO

b 13673 18 X



FELISMINO RIBEIRO GOMES

Bacharel formado em Filosofia

ESTUDOS

SÔBRE A

COMPOSIÇÃO DO IÃO COMPLEXO

DE

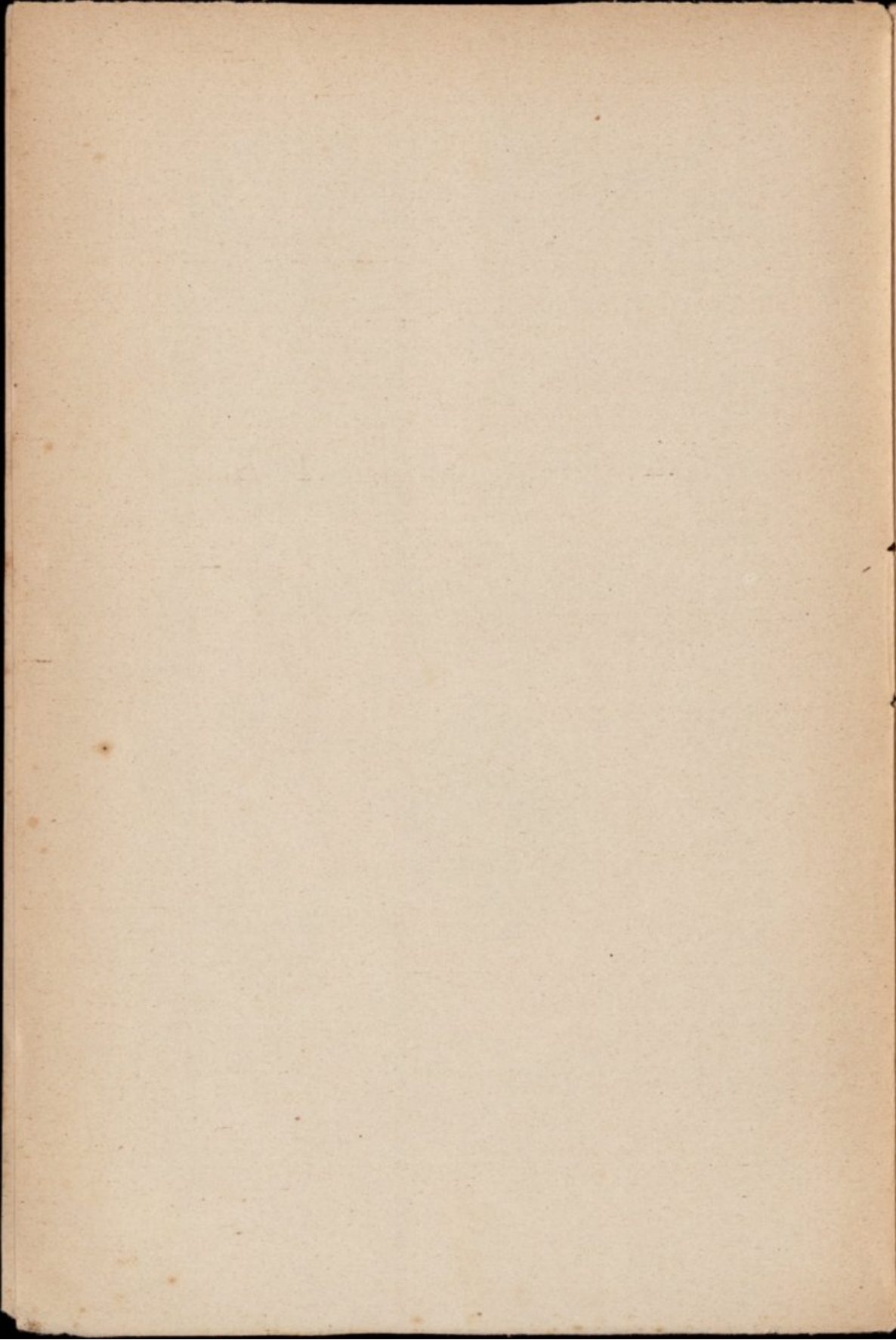
COBRE E AMONÍACO



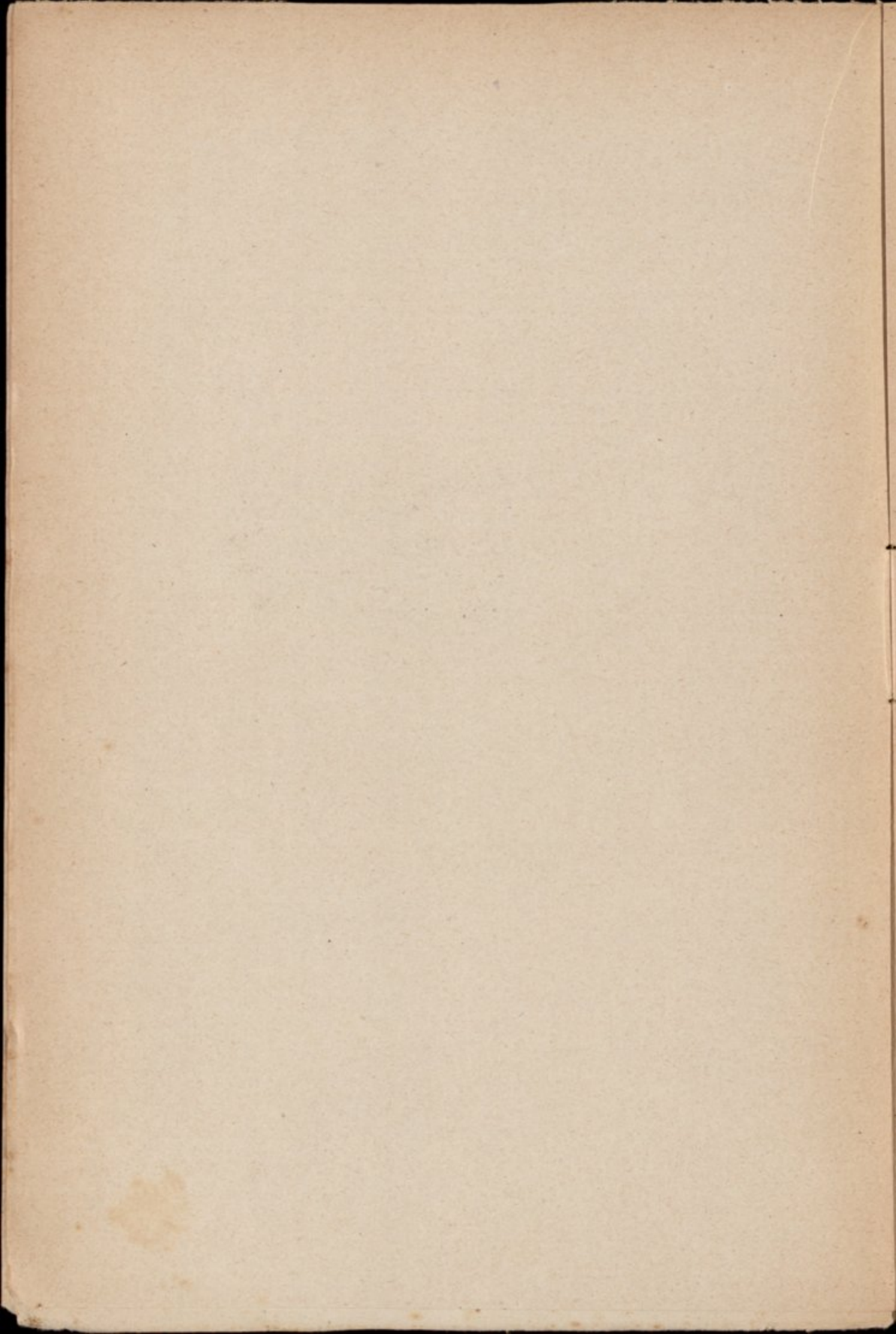
COIMBRA

Imprensa da Universidade

1915



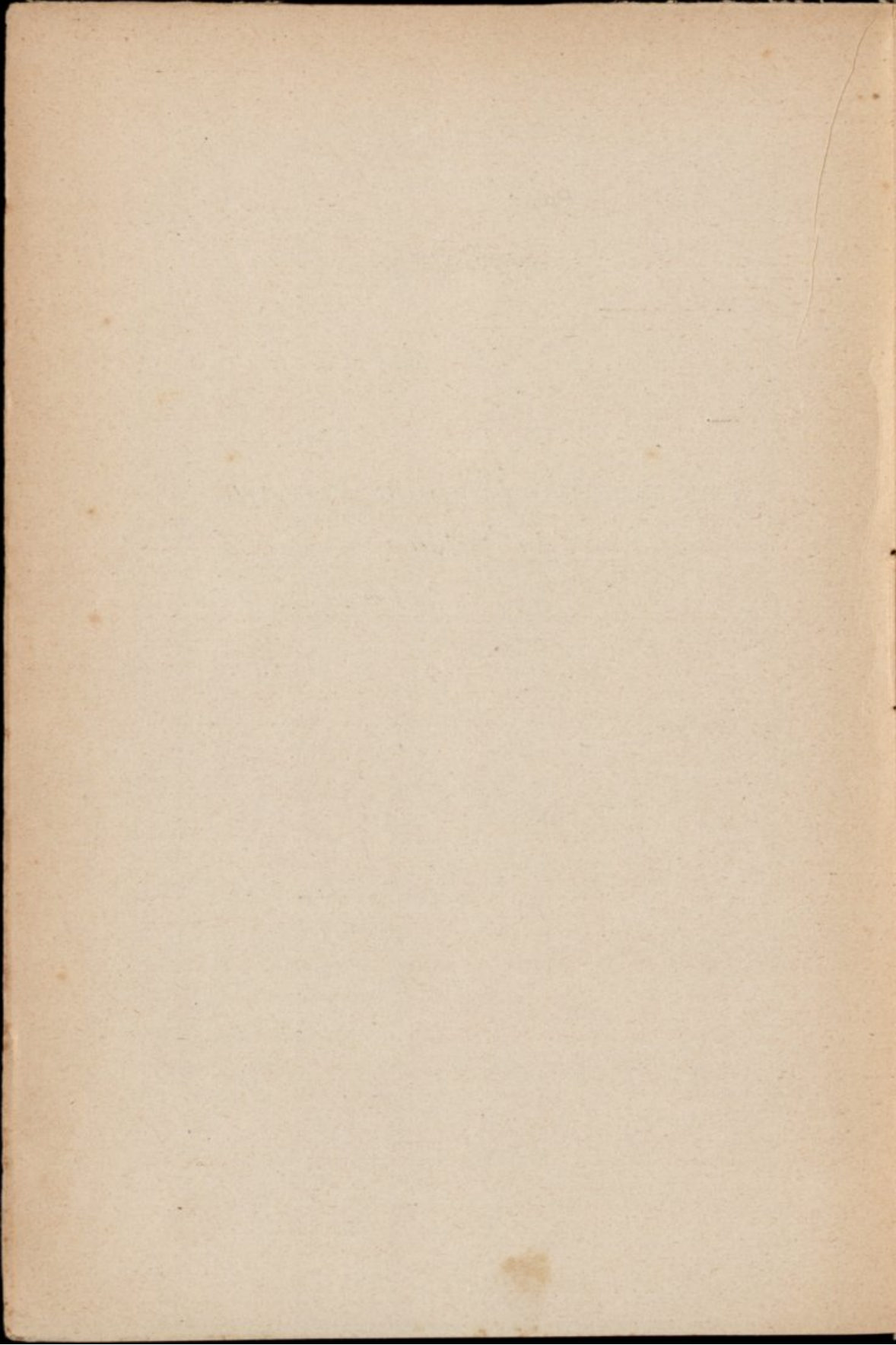
*Dissertação para o concurso ao
lugar de Segundo Assistente
da 2.^a Secção, 2.^o Grupo da
Faculdade de Ciências da
Universidade de Coimbra.*



Ao Ilustre Professor

*Dr. António Joaquim Ferreira
da Silva*

*Homenagem de profundo
reconhecimento.*



PREFACIO

Nestes últimos tempos, os complexos tem sido objecto de estudos bastante profundos, destacando-se neste ramo os nomes de S. M. JÖRGENSEN e A. WERNER.

Os trabalhos publicados sôbre complexos, por êstes auctores e pelos seus discípulos, formam já uma extensa bibliografia; a sua importância é muito grande pelas consequências a que WERNER foi conduzido, levando-o a fazer uma completa revolução na teoria da valência.

Mas não foram só WERNER e JÖRGENSEN que abriram êste caminho à investigação: ABBEG e BODLÄNDER, com as suas ideias originaes sôbre a dependência entre a electroafinidade dos elementos e a sua tendência para a formação de complexos, abriram novos horizontes a êste estudo. Efectivamente, baseando-se em considerações teóricas, ABBEG e BODLÄNDER afirmaram que os elementos tem uma tendência tanto maior para a formação de complexos quanto menor é a sua eléctroafi-

nidade; e então, vários observadores, procurando verificar experimentalmente tão importante principio, dedicaram-se ao estudo dos complexos, sendo estudados com êsse fim alguns compostos de zinco, cádmio, prata, etc.

Ora, de todos os complexos, aqueles que melhor se prestam, não só para a determinação do número de coordenação, (que é uma das noções fundamentais da nova teoria da valência de WERNER), mas também para o estudo da relação entre a eléctroafinidade dum elemento e a sua tendência para a formação de complexos, são os amoniacometálicos.

É devido a êsse facto que êsses complexos são os que teem sido mais estudados.

Nesta ordem de ideias, os complexos amoniacaes de cobre também teem sido objecto de investigações; mas os resultados obtidos, quanto à sua composição, variavam de observador para observador, segundo o método adoptado. Ora, de entre os métodos que usualmente se empregam para o estudo dessa questão, há um, o método electrométrico, que ainda não tinha sido aplicado aos complexos do cobre, isso devido a dificuldades práticas do seu emprêgo no caso presente.

Tentamos por isso, em primeiro lugar, resolver essas dificuldades, o que conseguimos; em seguida, procura-

mos vêr se, applicando aquele método ao complexo de cobre e amoniaco, nos era possível resolver as divergências existentes sôbre a sua composição, o que em parte julgamos ter conseguido. Tal foi o plano que orientou o nosso trabalho.

*
* * *

Como o assunto que estudamos é um tanto especializado, julgamos conveniente fazer preceder a exposição das nossas experiências de alguns capítulos em que relembramos vários princípios gerais, os quais facilitam a leitura da parte experimental do nosso trabalho.

Assim, no capítulo I, expomos a teoria de NERNST sôbre os sistemas eléctroquímicos reversíveis, de que o método electrométrico é uma applicação directa.

Mas, como as ideias de NERNST não teem sido universalmente aceites, julgamos conveniente resumir as principais críticas que áquella teoria teem sido dirigidas; para comprehender o alcance dessas críticas é necessário conhecer o estado actual da questão da medida de uma diferença de potencial entre um metal e uma solução em contacto (dif. de pot. isolada).

Dedicamos por isso o capítulo II a essa questão; o conhecimento dêste assunto tem, de resto, grande importância na aplicação do método electrométrico ao estudo dos complexos.

No capítulo III, resumimos as críticas feitas à teoria de NERNST; ao mesmo tempo expomos a nossa maneira de vêr a respeito dessas críticas.

O capítulo IV trata das ideias de ABEGG e BODLANDER sobre a relação entre a eléctroafinidade dos elementos e a sua tendência para a formação de complexos; terminamos êste capítulo por uma apreciação dessas ideias.

No capítulo V, dedicamos algumas palavras aos métodos de estudo dos complexos.

Finalmente, no capítulo VI, descrevemos com minúcia a maneira como conseguimos obter uma disposição tal que, a diferença de potencial entre uma lâmina de cobre e uma solução dum dos seus sais fôsse uma grandeza perfeitamente definida; em seguida apresentamos os resultados numéricos das nossas experiências, terminando o capítulo pelas conclusões a que nos conduziram êsses resultados.

A bibliografia dos assuntos tratados é muito extensa,

e por isso é possível que haja várias lacunas no nosso trabalho. Procuramos, a propósito de cada assunto, tornar a documentação bibliográfica tão completa quanto possível, fazendo a citação das memórias originais que consultamos. Os elementos de que nos servimos foram os seguintes:

Zeitschrift für Physikalische-Chemie.

Zeitschrift für Anorganische-Chemie.

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Journal of the American Chemical Society.

American Chemical Journal.

Journal of the Chemical Society.

Bulletin de la Société Chimique de France.

Journal de Physique.

Annales de Chimie et Physique.

G. URBAIN et A. SÉNÉCHAL — *Introduction à la chimie des complexes.*

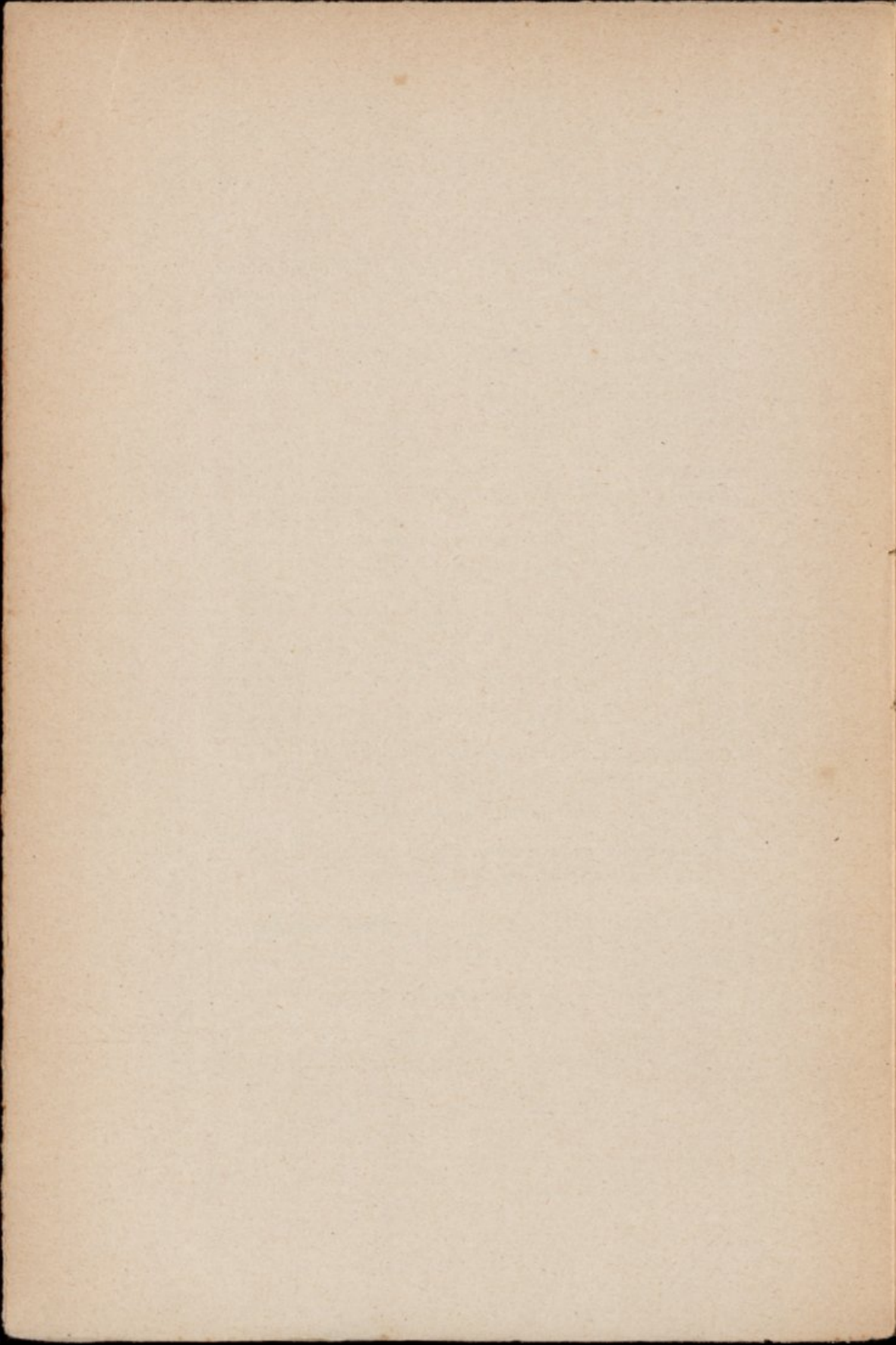
W. NERNST — *Traité de Chimie Générale.*

W. OSTWALD et R. LUTHER — *Manuel pratique des mesures physico-chimiques.*

W. OSTWALD — *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie.*

A. WERNER — *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganischen Chemie.*

KOHLRAUSCH UND HOLBORN — *Leitvermögen der Electrolyte.*



ÍNDICE

PREFÁCIO.	Pág. IX
-------------------	---------

CAPÍTULOS:

I. — Teoria de Nernst sôbre os sistêmas electroquímicos reversíveis.	1
Teoria de Nernst	1
Elementos de concentração.	15
II. — Diferença de potencial isolada	23
Eléctrodo zero.	23
<i>Electrómetro capilar</i>	26
<i>Eléctrodo de gotas</i>	30
Eléctrodos normais	34
III. — Algumas objecções à teoria de Nernst	49
Objecções de Guyot	50
Objecções de Pellat	53
IV. — Relações entre a electroafinidade dos elementos e a sua tendência a formar complexos.	63
Complexos	63
Electroafinidade. Série electromotriz	68
Formação de complexos	75
V. — Determinação da fórmula dos complexos em solução aquosa	87
Método das solubilidades	88
Método das tensões gazosas	94

	Pág.
Método de repartição	97
Método crioscópico	99
Método electrométrico	101

VI. — Composição das soluções amoniacaes dos sais de

cobre	105
Estado actual da questão	105
Preparação do eléctrodo de cobre	111
Material experimental	119
Massa activa do amoníaco	123
Composição do ião complexo de cobre e amoníaco.	129
Conclusão	142

ERRATA

Pág.	Linha	Onde se lê	Leia-se
5	30	$n_2 \frac{c_a}{c_c + c_a}$ catiões gra- mas e $n_1 \frac{c_c}{c_c + c_a}$	$n_2 \frac{c_c}{c_c + c_a}$ catiões gra- mas e $n_1 \frac{c_a}{c_c + c_a}$
6	5	pressão osmótica dos iões	pressão osmótica par- cial dos iões
6	7	$p_1 > p_2$	$p_1 < p_2$
7	14	Log	log
8	2, 6 e 15	"	"
9	10	electrólítica	electrolítica
10	2	à superfície do elé- trodo, atraídas	junto à superfície do eléctrodo, atraídos
48	6	(fig. 1)	(fig. 2)
52	9	$\log \frac{c_1}{c_n}$	$\log \frac{c_1}{c_2}$
55	3	10^{-22} atm.	10^{-22} iões gramas
60	26	Carhart Bancroft	Carhart, Baneroft
81	18	P·t	Pt·
138	15	Abegg c	Abegg e
141	Quadro v		
	1.ª coluna	7,31	7,13
"	Quadro v		
	3.ª coluna	0,199	0,157
"	Quadro v		
	9.ª coluna	$0,25 \cdot 10^{-13}$	$0,96 \cdot 10^{-15}$

para a expressão de relações quantitativas que se de-
bece.

	Pág.
Método de repartição	97
Método crioscópico	99
Método electrométrico	101

CAPITULO I

Teoria de Nernst sôbre os sistêmas electroquímicos reversíveis

Teoria de Nernst. — Desde há muito que a experiên-
cia tinha mostrado existir uma diferença de potencial
entre duas soluções diferentes em contacto. Essa dife-
rença de potencial pode ser calculada sôbre a base dos
dois princípios da termodinâmica.

NERNST, porém, em 1889, apresentou uma teoria
muito simples, segundo a qual a diferença de potencial
entre duas soluções em contacto é determinada pela
diferença das pressões osmóticas e das velocidades de
difusão dos iões das duas soluções.

Segundo a mesma teoria, o caso da diferença de
potencial entre um metal e um electrólito reduz-se ao
caso de duas soluções em contacto.

A teoria de NERNST tem sido preciosa para estimu-
lar e orientar muitas pesquisas experimentais no do-
mínio da química-física, sendo muito numerosos os
fenómenos que ela permite explicar.

Apesar disso, tem-lhe sido dirigidas várias objec-
ções, acusando-a de nem sempre serem confirmadas
pela experiência as relações quantitativas que ela esta-
belece.

Na exposição da teoria, que vamos fazer, trataremos de calcular primeiro a diferença de potencial ao contacto de duas soluções diferentes, e depois, como caso particular, a diferença de potencial entre um metal e uma solução, muito embora também tratemos dêste caso independentemente do primeiro.

*

* *

Para o nosso estudo, apenas nos interessa o caso simples de duas soluções desigualmente concentradas do mesmo soluto; o caso geral de duas soluções de electrólitos diferentes foi tratado por PLANCK, que se baseou nas equações estabelecidas por NERNST.

Segundo NERNST, a diferença de potencial entre duas soluções diversamente concentradas do mesmo electrólito é devida a duas causas: à diferença de mobilidade dos iões do electrólito e à diferença de pressão osmótica das duas soluções.

Efectivamente, sob o ponto de vista dos efeitos, as coisas passam-se como se a resultante das duas pressões osmóticas diferentes actuando ao mesmo tempo sôbre os dois iões (considerando o caso mais simples dum electrólito binário), tendesse a levá-los da solução mais concentrada para a mais diluída; mas, se os dois iões tiverem mobilidades diferentes, a mesma força actuando ao mesmo tempo sôbre ambos fará com que o de maior mobilidade se desloque mais rapidamente, dando em resultado a acumulação, numa

das soluções, dum excesso de iões positivos e na outra de iões negativos: na solução mais diluída acumular-se-hão os iões que tiverem maior mobilidade, e na mais concentrada ficarão em excesso os iões de mobilidade menor. Ora a acumulação dum ião numa das soluções vai originando acções electrostáticas que se opõem cada vez mais à penetração, nessa solução, de iões do mesmo sinal favorecendo por outro lado a entrada dos de sinal contrário; resulta daqui que as velocidades dos dois iões tendem a igualar-se; e, dada a grande capacidade electrostática dos iões, esse estado de equilíbrio estabelecer-se há com um excesso extremamente pequeno de iões positivos e negativos nas duas soluções.

Este raciocínio mostra-nos claramente que a diferença de potencial depende, como dissemos, não só da diferença de concentração das soluções, mas também da diferença de mobilidade dos iões, não falando em temperatura cujas variações influem como é sabido sobre esses dois factores.

Pode pois desde já prever-se que, se os dois iões dum electrólito tiverem a mesma mobilidade, a diferença de potencial entre duas soluções diversamente concentradas desse electrólito será nula.

É com efeito o que succede com o cloreto de potássio que é um sal cujos iões tem mobilidades quasi iguais⁽¹⁾; realmente a diferença de potencial entre

(1) A velocidade de migração do ião K⁺ é representada, em unidades de condutibilidade, pelo número 65,3 e a do Cl⁻ pelo

duas soluções diferentes dêste sal é praticamente nula. Veremos adiante o partido que se tira desta propriedade do KCl.

Baseando-se nas considerações expostas, NERNST calculou da maneira seguinte a diferença de potencial entre duas soluções diferentes do mesmo electrólito.

Designemos respectivamente por c_c e c_a as velocidades de migração do catião e do anião expressas em unidades de condutibilidade, por n_1 e n_2 as suas valências e por p_1 e p_2 as pressões osmóticas de qualquer dos iões nas duas soluções. Conservando a temperatura constante, imaginemos que fazíamos passar por via reversível através da superfície de separação das duas soluções $96540 n_1 n_2$ coulombs; o trabalho eléctrico correspondente é

$$\tau = 96540 n_1 n_2 \cdot \pi \quad (a)$$

designando π a diferença de potencial entre as duas soluções.

É fácil de ver que, através da superfície de separação das duas soluções, passaram em direcção ao cátodo

$n_2 \frac{c_c}{c_c + c_a}$ catiões-gramas e em direcção ao ánodo

$n_1 \frac{c_a}{c_c + c_a}$ aniões-gramas (1).

número 65,9. Cf. KOHLRAUSCH U. HOLBORN, *Leitvermögen der Electrolyte*, pg. 200.

(1) Podemos mostrar por um raciocínio bem simples que isto assim é. Lembremos em primeiro lugar que os números

Podíamos chegar ao mesmo estado final do sistema por via osmótica, isotérmica e reversível e calcular o trabalho realizado. Êste trabalho que é, dada a re-

c_c e c_a se referem ao equivalente dos iões. Imaginemos a solução cortada por um plano paralelo aos eléctrodos, supostos planos, dividindo o espaço entre êles em dois compartimentos, que chamaremos compartimento catódico e anódico. Se o catião tem a velocidade c_c e o anião a velocidade c_a , isto quer dizer que, se num certo tempo passam através daquele plano c_c catiões para o compartimento catódico, no mesmo tempo passam c_a aniões para o compartimento anódico; inicialmente, em cada compartimento os aniões e catiões existiam em número equivalente; agora, no compartimento catódico existem em excesso c_c catiões que para lá foram por migração, mais c_a catiões correspondentes aos c_a aniões que emigraram para o compartimento anódico, ao todo $c_c + c_a$ que se descarregaram no cátodo; do mesmo modo se mostra que no ánodo se descarregam igualmente $c_c + c_a$ aniões.

Vê-se pois que à descarga de $c_c + c_a$ equivalentes-gramas dos dois iões corresponde a passagem, por migração, de c_c equivalentes-gramas de catiões em direcção ao cátodo e de c_a equivalentes-gramas de aniões em direcção ao ánodo, seja, por cada equivalente-grama de iões descarregados ou pela passagem no circuito de 96540 *coulombs*, respectivamente $\frac{c_c}{c_c + c_a}$ e $\frac{c_a}{c_c + c_a}$; se no circuíto passar uma quantidade de electricidade $n_1 \cdot n_2$ vezes maior (sendo n_1 a valência do catião e n_2 a do anião) as quantidades dos respectivos iões que passaram por migração para junto dos eléctrodos são respectivamente $n_1 n_2 \frac{c_c}{c_c + c_a}$ e $n_1 n_2 \frac{c_a}{c_c + c_a}$ equivalentes-gramas, isto é, $n_2 \frac{c_a}{c_c + c_a}$ catiões-gramas e $n_1 \frac{c_c}{c_c + c_a}$ aniões-gramas.

versibilidade, o máximo que se pode obter na passagem do estado inicial ao estado final, será igual ao trabalho eléctrico, que é também máximo por ser obtido por via reversível.

Supondo que a pressão osmótica dos iões na solução catódica é p_1 e na solução anódica é p_2 , sendo v. g. $p_1 > p_2$, resulta que $n_2 \frac{c_c}{c_c + c_a}$ catiões-gramas, passando da pressão osmótica p_2 à pressão p_1 por via osmótica, isotérmica e reversível, produzem o trabalho

$$\tau_1 = n_2 \frac{c_c}{c_c + c_a} \int_{p_2}^{p_1} v dp$$

onde v representa o volume da solução que sob a pressão osmótica p contem o catião-grama; nestas condições podemos escrever

$$v = \frac{RT}{p}$$

designando T a temperatura absoluta e R a constante dos gases; substituindo na equação anterior, vem

$$\tau_1 = n_2 \frac{c_c}{c_c + c_a} RT \int_{p_2}^{p_1} \frac{dp}{p} = n_2 \frac{c_c}{c_c + c_a} RT \text{Log} \frac{p_1}{p_2}.$$

Pelo contrário os $n_1 \frac{c_a}{c_c + c_a}$ aniões-gramas, passando da pressão osmótica p_1 à pressão p_2 absorvem uma certa quantidade de trabalho

$$\tau_2 = n_1 \frac{c_a}{c_c + c_a} \int_{p_1}^{p_2} v dp = n_1 \frac{c_a}{c_c + c_a} RT \text{Log} \frac{p_2}{p_1}.$$

O trabalho osmótico total será,

$$\tau = \tau_1 - \tau_2 = \frac{n_2 c_c - n_1 c_a}{c_c + c_a} RT \text{Log} \frac{p_2}{p_1}.$$

Sendo êste trabalho osmótico, como dissémos, equivalente ao trabalho eléctrico, resulta

$$96540 n_1 n_2 \cdot \pi = \frac{n_2 c_c - n_1 c_a}{c_c + c_a} RT \text{Log} \frac{p_2}{p_1},$$

e portanto

$$\pi = \frac{RT}{96540} \cdot \frac{\frac{c_c}{n_1} - \frac{c_a}{n_2}}{c_c + c_a} \text{Log} \frac{p_2}{p_1} \quad (1).$$

Para exprimir π em *volts*, deve R ser expresso em *joules*. Ora

$$R = \frac{p_0 v_0}{273} = \frac{0,760 \times 13,59 \times 22,412}{273} \cdot 9,81 = 8,3193 \text{ joules}.$$

Portanto:

$$\pi = 8,62 \cdot 10^{-5} T \cdot \frac{\frac{c_c}{n_1} - \frac{c_a}{n_2}}{c_c + c_a} \text{Log} \frac{p_2}{p_1},$$

ou, passando para logaritmos vulgares,

$$\pi = 1,98 \cdot 10^{-4} T \cdot \frac{\frac{c_c}{n_1} - \frac{c_a}{n_2}}{c_c + c_a} \text{Log} \frac{p_2}{p_1},$$

ou ainda, aproximando só até à 4.^a casa decimal,

$$\pi = 0,0002T \frac{\frac{c_c}{n_1} - \frac{c_a}{n_2}}{c_c + c_a} \text{Log} \frac{p_2}{p_1} \quad (2).$$

Como as pressões osmóticas são proporcionais às concentrações a fórmula anterior pode ainda escrever-se

$$\pi = 0,0002T \frac{\frac{c_c}{n_1} - \frac{c_a}{n_2}}{c_c + c_a} \text{Log} \frac{c_2}{c_1}, \quad (3)$$

expressão que nos dá o valor da diferença de potencial entre duas soluções diferentes do mesmo electrólito. Como se vê, essa diferença de potencial depende apenas, no caso da igualdade de temperatura, das velocidades de migração dos dois iões e da relação das suas concentrações.

No caso de os dois iões terem valências iguais, a fórmula (3) simplifica-se

$$\pi = 0,0002T \frac{c_c - c_a}{n(c_c + c_a)} \text{Log} \frac{c_2}{c_1}.$$

*
* *
*

Consideremos agora o caso de um metal mergulhado na água ou numa solução qualquer; eis como NERNST

interpreta a diferença de potencial que se estabelece entre o metal e o líquido :

Para se explicar o fenómeno da dissolução admite-se a existência duma força, chamada *tensão de dissolução*, na região de contacto do corpo solúvel e do solvente, força que é equilibrada pela pressão osmótica das moléculas dissolvidas existentes na solução saturada.

Ora NERNST supõe que nos metais mergulhados na água existe uma força análoga, a que deu o nome de *tensão de dissolução electrolítica* ⁽¹⁾; mas que, apesar das condições serem aparentemente idênticas, a dissolução duma substância salina se faz duma maneira completamente diversa.

Assim, emquanto, v. g., o clorêto de sódio se dissolve na água dando moléculas neutras e iões, conservando-se porêem neutra a solução, devido á formação simultânea de iões positivos e negativos em quantidade equivalente, NERNST supõe que os metais não podem passar para a solução senão no estado iónico e sómente como iões positivos; dêste modo, uma barra metálica, emitindo catiões para o solvente, adquire um certo potencial negativo e o líquido um potencial positivo. Êsses iões metálicos que se acumulam no solvente vão desenvolvendo forças electrostáticas que tendem a impedir cada vez mais a passágem, para o líquido, de iões positivos, opondo-se assim à tensão de dissolução do metal até que por fim se estabelece o

⁽¹⁾ NERNST chama a essa força *Lösungstension* e OSTWALD *Lösungsdruck*.

equilíbrio entre as duas forças, dispondo-se os catiões à superfície do eléctrodo, atraídas pelas cargas negativas dêste.

Mas, como a capacidade electrostática dos iões é muito grande, o equilíbrio estabelece-se antes que tenham passado para o solvente iões metálicos em quantidade suficiente para serem revelados pelas reacções mais sensíveis.

Em resumo, a existência da tensão de dissolução num eléctrodo metálico mergulhado na água dá em resultado a formação duma camada eléctrica dupla, e portanto duma diferença de potencial entre o metal e o líquido.

Os iões que passam para o solvente possuem uma certa pressão osmótica que se opõe à pressão de dissolução; no caso que figuramos, em que a concentração dos iões na solução é insignificante, essa pressão osmótica tem praticamente um valor desprezível, comparada com as forças electrostáticas desenvolvidas pelas cargas dos iões metálicos. Mas quando o metal mergulha na solução dum dos seus sais, então a pressão osmótica dos iões deve, em regra, entrar em linha de conta, como vamos ver.

Dois casos se podem dar: a pressão osmótica dos iões na solução é inferior ou superior á pressão de dissolução.

No primeiro caso, as coisas passam-se como quando o metal mergulha na água pura, sómente a diferença de potencial *metal* | *solução* é inferior à diferença de potencial *metal* | *água pura*.

No segundo caso, a pressão osmótica, excedendo a pressão de dissolução, determina que os iões metálicos se precipitem sôbre o metal, cedendo-lhe as cargas, dando em resultado que o metal adquiere, ao inverso do caso anterior, um potencial positivo e a solução um potencial negativo. Aqui também se desenvolvem acções electrostáticas que, opondo-se à pressão osmótica e somando-se à pressão de dissolução, restabelecem em breve o equilibrio.

Como hipótese intermédia teremos o caso em que a pressão osmótica dos iões iguala a pressão de dissolução do metal: então a diferença de potencial entre o metal e a solução é nula.

Vê-se claramente que, na hipótese de NERNST, a pressão de dissolução dum metal é comparável a uma pressão osmótica (1): um eléctrodo metálico funciona como uma solução em que houvesse iões positivos cuja pressão osmótica é igual à pressão de dissolução, e iões negativos em número igual cuja velocidade de migração fôsse nula.

Sendo assim, pode considerar-se como caso particular de duas soluções diferentes do mesmo soluto em contacto, o caso dum eléctrodo metálico mergulhado na solução dum dos seus sais; e, para calcularmos a expressão analítica da diferença de potencial entre o metal e a solução, bastará fazer na fórmula (2) $c_a = 0$

(1) Daí provêm o nome de *teoria osmótica* das pilhas por que a teoria de NERNST também é conhecida.

e $n_1 = n_2 = n$, designando n a valência dos iões metálicos. Será, pois,

$$\pi = \frac{0,0002T}{n} \log \frac{P}{p},$$

onde P representa a tensão de dissolução do metal e p a pressão osmótica dos iões metálicos na solução.

Esta fórmula pode, todavia, deduzir-se directamente como vamos ver.

Seja p a pressão osmótica dos iões, n a sua valência e π a diferença de potencial procurada. Imaginemos o seguinte ciclo, percorrido a temperatura constante. Façamos passar do metal para a solução, por via isotérmica e reversível $96540 n$ coulombs, o que corresponde à dissolução dum átomo-grama de metal; supondo que essa dissolução se faz sob pressão osmótica constante, o sistema fornece um certo trabalho de dilatação que é equivalente ao trabalho eléctrico $96540 n \pi$. Levemos o ião-grama, que ocupa na solução um certo volume v , ao volume $v + dv$, também por via isotérmica e reversível; a pressão osmótica torna-se $p - dp$ e a diferença de potencial $\pi + d\pi$; o trabalho que o sistema fornece, correspondente a êsse aumento de volume, será, como se sabe,

$$d\tau = p dv$$

desprezando os infinitamente pequenos de segunda ordem. Para fechar o ciclo separemos da solução o átomo-grama de metal; para isso é necessário fornecer ao

sistema o trabalho $96540 n (\pi + d\pi)$. No ciclo percorrido a soma de todos os trabalhos será nula, isto é

$$96540 n \pi + p dv - 96540 n (\pi + d\pi) = 0,$$

donde

$$d\pi = \frac{1}{96540 n} p dv$$

e portanto

$$\pi = \frac{1}{96540 n} \int p dv;$$

mas como a temperatura é constante, temos $p v = RT = \text{const.}$, o que dá

$$p dv = -v dp.$$

Por conseqüência

$$\begin{aligned} \pi &= -\frac{1}{96540 n} \int v dp = -\frac{RT}{96540 n} \int \frac{dp}{p} = \\ &= -\frac{RT}{96540} \text{Log } p + C \end{aligned}$$

Escrevendo a constante sob a forma logarítmica, temos

$$\pi = \frac{RT}{96540 n} \text{Log } \frac{P}{p}, \quad (4)$$

ou, exprimindo R em *joules* e passando para logaritmos decimais,

$$\pi = \frac{0,0002}{n} T \log \frac{P}{p}, \quad (5)$$

expressão que nos dá o valor da diferença de potencial procurada.

Se fizermos $P = p$ vem $\pi = 0$, isto é, a constante P representa a tensão de dissolução do metal.

A fórmula (5) mostra-nos que se $P > p$ é $\pi > 0$; portanto, segundo o que dissemos atrás, essa fórmula dá-nos, em grandeza e *sinal*, o valor do potencial da *solução* quando se supõe igual a zero o potencial do eléctrodo, isto é,

$$\pi = P_s - P_e,$$

sendo P_s o potencial da solução e P_e o potencial do eléctrodo.

Os valores de P para os metais usuais mais electropositivos é muito grande, sempre muito superior à pressão osmótica dos iões metálicos das soluções saturadas dos sais mais solúveis desses metais (1).

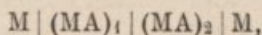
(1) Eis os valores aproximados das tensões de dissolução de alguns metais, expressas em atmosferas. Na 3.ª coluna está representada a concentração dos sulfatos metálicos necessária para que a pressão osmótica dos iões fôsse igual à pressão de dissolução (Cf. R. LÜPKE, *Elements of Electrochemistry*).

Metais	P. atm.	C.
Mg	0,115.10 ⁴⁴	1,238.10 ¹³
Zn	1,786.10 ¹⁹	0,520.10 ²⁰
Cd	0,599.10 ⁷	3,166.10 ⁷
Fe.	1,068.10 ⁴	2,676.10 ⁴
Pb	1,950.10 ⁻²	1,805.10 ⁻¹
Cu	2,228.10 ⁻¹⁹	0,313.10 ⁻²⁰
2Hg.	0,223.10 ⁻³²	0,400.10 ⁻³¹
2Ag	0,223.10 ⁻³³	0,216.10 ⁻³³

Para os metais usuais mais electronegativos é o contrário que se dá: os valores de P são excessivamente pequenos, em geral inferiores à pressão osmótica dos iões nas soluções geralmente empregadas.

O chumbo ocupa uma posição intermédia; de sorte que podemos dizer que os metais mais electropositivos que o chumbo, mergulhados nas soluções dos seus sais, adquirem um potencial negativo em relação à solução, e os metais mais electronegativos, um potencial positivo.

Elementos de concentração. — Os elementos galvânicos construídos segundo o esquema



em que $(MA)_1$ e $(MA)_2$ representam soluções diversamente concentradas do sal MA , tem o nome de *elementos de concentração*. É fácil calcular a força electromotriz dum elemento desta natureza pela aplicação directa da fórmula de NERNST.

Com efeito, designando por P a pressão de dissolução do metal, e por p_2 e p_1 respectivamente as pressões osmóticas dos iões metálicos nas soluções $(MA)_1$ e $(MA)_2$, a diferença de potencial entre o eléctrodo M e a solução $(MA)_1$ é

$$\pi_1 = \frac{RT}{n_1} \text{Log} \frac{P}{p_2};$$

e a diferença de potencial entre as duas soluções é

$$\pi_2 = RT \frac{\frac{c_c}{n_1} - \frac{c_d}{n_2}}{c_c + c_d} \text{Log} \frac{p_2}{p_1};$$

e finalmente a diferença de potencial entre o eléctrodo e a solução $(MA)_2$ é

$$\pi_3 = \frac{RT}{n_1} \text{Log} \frac{p_1}{P}.$$

Portanto a diferença de potencial entre os dois eléctrodos será

$$\pi = \pi_1 + \pi_2 + \pi_3 = RT \left[\frac{1}{n_1} - \frac{\frac{c_c}{n_1} - \frac{c_a}{n_2}}{c_c + c_a} \right] \text{Log} \frac{p_1}{p_2} \quad (6).$$

Esta fórmula simplifica-se muito no caso em que $n_1 = n_2 = n$; temos então

$$\pi = \frac{RT}{n} \cdot \frac{2c_a}{c_c + c_a} \text{Log} \frac{p_1}{p_2} \quad (7).$$

Se além disso as mobilidades dos dois iões do sal MA forem aproximadamente iguais, a força electromotriz ao contacto das duas soluções é muito pequena e, na maioria dos casos, pode desprezar-se; então a fórmula anterior ainda se simplifica

$$\pi = \frac{RT}{n} \text{Log} \frac{p_1}{p_2} \quad (8)$$

ou

$$\pi = \frac{RT}{n} \text{Log} \frac{c_1}{c_2} \quad (8 \text{ bis}).$$

Quando as mobilidades dos iões do sal MA são bastante diferentes, podemos reduzir a diferença de poten-

cial entre as duas soluções a um valor insignificante adicionando às soluções dos dois sais uma solução de KCl ou doutro sal indiferente cujos iões tenham mobilidades quási iguais.

Como se vê, a força electromotriz destes elementos é apenas devida à diferença de concentração das duas soluções, e é daí que lhes vem o nome.

Os elementos de concentração, quando fechados sobre uma certa resistência, produzem uma corrente que tende a igualar as concentrações das duas soluções; portanto a solução mais concentrada dilue-se pela precipitação dos iões positivos sobre o eléctrodo respectivo e a solução mais diluída concentra-se pela dissolução do metal.

Sendo assim, é fácil saber em que sentido a corrente percorre o circuito: o polo positivo do elemento ou cátodo deve ser o eléctrodo que mergulha na solução mais concentrada e o ânodo o que mergulha na solução mais diluída.

Em vez de se empregarem soluções do mesmo sal, podem empregar-se soluções de sais diferentes com o catião comum; sómente neste caso é mais difícil o cálculo da diferença de potencial ao contacto das duas soluções. Os elementos de concentração construídos deste modo tem, como veremos, uma aplicação importante na determinação de solubilidades e na resolução doutros problemas.

Além dos elementos de concentração que vimos de referir, há-os de muitos outros tipos. São também importantes os construídos com uma só solução con-

forme o esquema

Amálgama (concentrado) | M A | Amálgama (diluído)

em que os eléctrodos são constituídos por amálgamas do metal M, diversamente concentrados; o electrólito é um sal do mesmo metal, que deve ser mais electropositivo que o mercúrio. Neste caso os dois eléctrodos deixam de ser idênticos, o metal M tendo nos dois amálgamas uma tensão de dissolução electrolítica diferente. A diferença de potencial dum tal elemento será, pois,

$$\pi = \frac{RT}{n} \left(\text{Log} \frac{P_1}{p} + \text{Log} \frac{p}{P_2} \right) = \frac{RT}{n} \text{Log} \frac{P_1}{P_2},$$

onde p representa a pressão osmótica dos iões M na solução e P_1 e P_2 as tensões de dissolução electrolítica do metal nos dois amálgamas. Como estas ligas se podem considerar como soluções metálicas no mercúrio, é natural supôr-se que P_1 e P_2 sejam proporcionais às pressões osmóticas do metal nos amálgamas ⁽¹⁾ e portanto também proporcionais às concentrações; designando, pois, por c_1 e c_2 as percentagens do metal nos

(1) Como se compreende, esta hipótese só será verdadeira se os metais existirem no mercúrio, no estado monoatômico. Como adiante dizemos, as experiências de MEYER mostraram que, nos amálgamas, as moléculas dos metais são realmente monoatômicas.

dois amálgamas, teremos

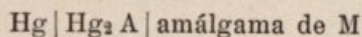
$$\pi = \frac{RT}{n} \text{Log} \frac{c_1}{c_2},$$

fórmula análoga a (8 bis).

Nos elementos dêste tipo, como de resto em todos os outros, a corrente tem um sentido tal que a concentração dos dois amálgamas tende a igualar-se; portanto o cátodo é constituído pelo amálgama mais diluído, e o ânodo pelo mais concentrado.

Estes elementos de concentração fôram estudados por VON TURIN ⁽¹⁾ e G. MEYER ⁽²⁾; êste último observador determinou, por meio dêles, os pesos moleculares de alguns metais no mercúrio, chegando à conclusão de que todos os que estudou eram monoatômicos.

Um outro tipo de elementos de concentração, análogo ao anterior, é o seguinte:



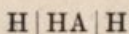
em que o electrólito é um sal mercurioso e M um metal menos electropositivo que o mercúrio. A força electromotriz dêstes elementos calcula-se pelo mesmo processo. Ainda não fôram estudados.

Podíamos ainda citar muitos outros tipos, como,

⁽¹⁾ *Zeit. phys. chem.*, 5,340 (1890).

⁽²⁾ *Ibidem*, 7,477 (1891).

v. g., os elementos em que a substância ionogénica é um gaz:



cujos eléctrodos são constituídos por lâminas de platina platinada, as partes não imersas das quais estão no seio do hidrogénio a pressões diferentes nos dois eléctrodos; o electrólito é um ácido qualquer. O cálculo da força electromotriz faz-se sempre pelo mesmo processo; como estes elementos não nos interessam directamente não lhes fazemos referências mais detalhadas.

*

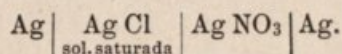
* *

Os elementos de concentração são um maravilhoso auxiliar para o estudo de certas questões de química-física; quando a resolução dum problema depende do conhecimento da concentração dos iões numa solução, onde êles existem em quantidades muito pequenas, a maior parte das vezes podemo-nos utilizar, para êsse fim, da medida da força electromotriz dum elemento de concentração convenientemente construído, sobretudo se êsses iões são iões metálicos pouco electropositivos.

Assim, a solubilidade de certas substâncias muito pouco solúveis presta-se a ser determinada dêste modo (¹). Por exemplo, para determinar a solubilidade

(¹) Sôbre a determinação de solubilidades por êste método pode consultar-se GOODWIN, *Zeit. phys. chem.* 13, 641 (1894).

do Ag Cl prepara-se uma solução saturada dêste sal e mede-se a força electromotriz do elemento:

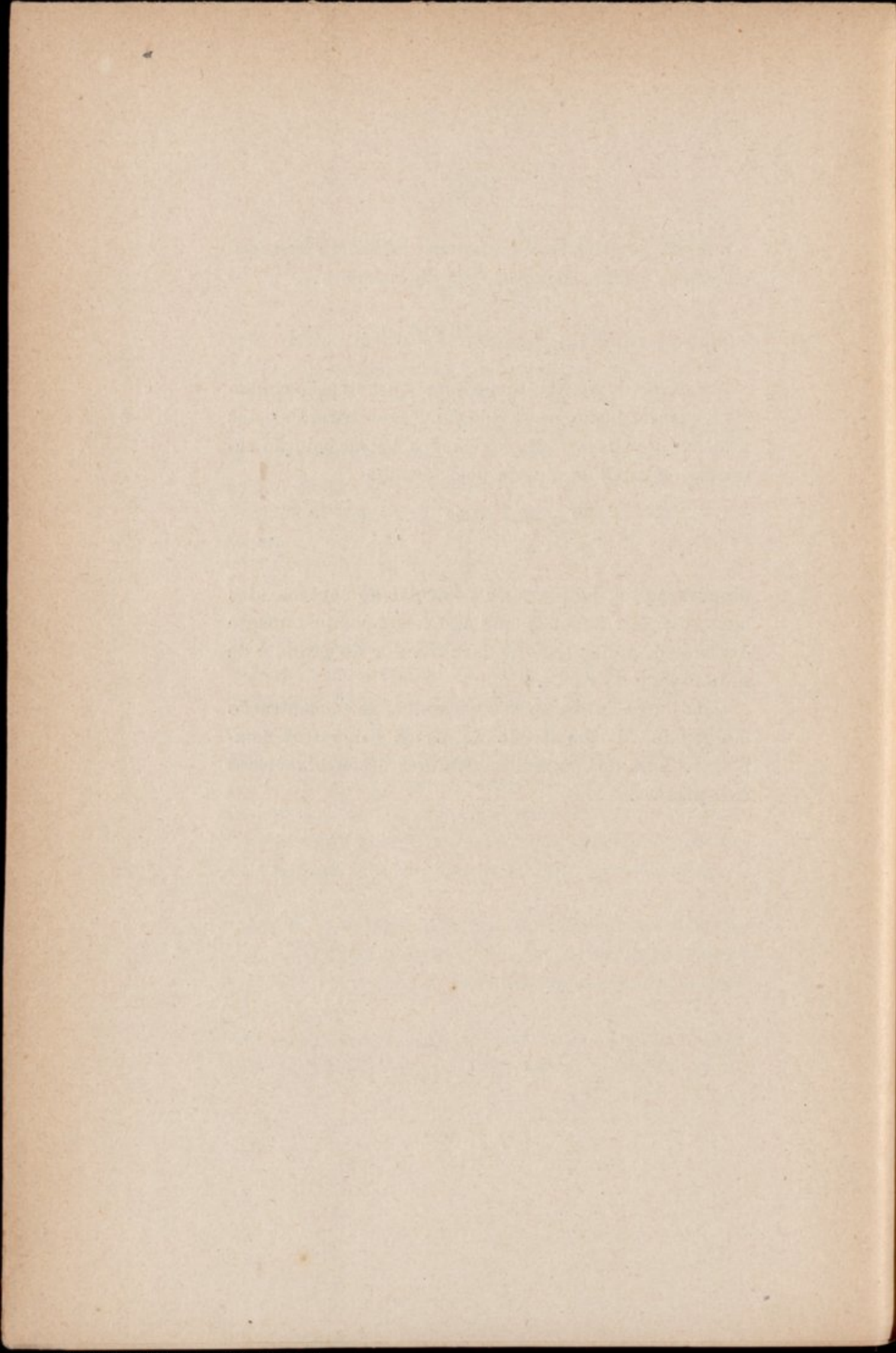


A solução de Ag NO₃ tendo uma concentração conhecida, sabe-se qual é, nessa solução, a concentração c_2 dos iões Ag⁺; a concentração c_1 dos iões Ag⁺ na solução saturada de Ag Cl será dada pela fórmula

$$\pi = \frac{0,0002}{n} T \log \frac{c_2}{c_1},$$

desprezando a diferença de potencial ao contacto das duas soluções. Supondo que Ag Cl está completamente dissociado, a expressão c_1^2 dará o valor do produto de solubilidade do Ag Cl.

Uma outra aplicação dos elementos de concentração é o estudo da composição de certos compostos complexos. Num dos capítulos seguintes desenvolveremos êste assunto.



CAPITULO II

Diferença de potencial isolada.

Eléctrodo zero. — Muitas vezes convem, para a resolução de certas questões, conhecer o valor da diferença de potencial entre um metal e a solução dum electrólito ou entre duas soluções (¹). No estado actual da ciência não há, porém, método algum directo que permita medir uma diferença de potencial isolada. Muitos físicos se tem dedicado a esta questão, propondo várias maneiras de a resolver, mas os resultados obtidos nem sempre são concordantes.

Para dar uma ideia das dúvidas a que está sujeita a questão, basta dizer que alguns autores, como v. g. PELLAT, consideram nula a diferença de potencial entre um metal e a solução dum dos seus sais (²), ao passo que outros chegaram a resultados diferentes, podendo em alguns casos, segundo estes, aquela diferença de potencial exceder 1 volt.

Não concordamos, digâmo-lo desde já, com as conclusões a que chegou PELLAT, reservando para o capi-

(¹) Chamaremos *diferença de potencial isolada* à diferença de potencial existente entre dois condutores em contacto.

(²) *Journ. de Phys.*, (4), 7, 201 (1908).

tulo seguinte a discussão do valor das suas experiências. Mas, pondo mesmo de parte os resultados obtidos por aquele físico, nota-se que os dados numéricos relativos a um dado caso variam muito de observador para observador.

Começemos por expôr os principais métodos que tem sido utilizados para avaliar uma diferença de potencial isolada.

Suponhamos que se pretendia medir a diferença de potencial $M|S$ entre o metal M e a solução S em que êle mergulha. É evidente que, para fazer a ligação da solução com o instrumento de medida, é necessário introduzir nessa solução um outro eléctrodo M' diferente do primeiro, resultando daí duas novas diferenças de potencial; com efeito, a diferença de potencial que se mede compõe-se das seguintes parcelas:

$$\pi = M|S + S|M' + M'|M.$$

Se conhecermos $S|M' + M'|M$, resulta imediatamente

$$M|S = \pi - (S|M' + M'|M).$$

Em geral, a ligação de S com o instrumento de medida não se faz directamente por meio do eléctrodo M' , mas sim por intermédio duma outra solução S' . Dêste modo introduz-se ainda uma outra diferença de potencial $S|S'$, de sorte que o caso mais geral corresponde ao esquema:

$$\pi = M|S + S|S' + S'|M' + M'|M.$$

Como se sabe, segundo todas as probabilidades $M'|M$ é muito pequena comparada com as outras componentes de π ⁽¹⁾; e escolhendo convenientemente a solução S' , pode-se conseguir que $S|S'$ seja também muito pequena. Resta conhecer $S'|M'$, isto é, a diferença de potencial correspondente a um eléctrodo de comparação, a que se chama *eléctrodo normal*. Tudo depende, pois, de se descobrir um tal eléctrodo, isto é, um eléctrodo cuja diferença de potencial seja perfeitamente definida e invariável, e, àlêm disso, de fácil construção. Mas as dificuldades que existiam para a medida de $M|S$, subsistem, evidentemente, para o caso especial de $M'|S'$.

Notemos, porém, que o problema se resolveria igualmente se encontrássemos um eléctrodo $M''|S''$ tal que

$$M''|S'' = 0,$$

porque então teríamos

$$M|S|S''|M'' = M|S$$

supondo $S|S''$ muito pequena. Ao sistema constituído por um condutor metálico e uma solução tal que a diferença de potencial entre ela e o metal seja nula, chamaremos *eléctrodo zero*.

(1) Sôbre êste ponto há grandes divergências; assim no elemento Daniell, PELLAT obteve $Zn|Cu = 0,114$, KOHLRAUSCH 0,75, etc.

Começam aqui as dificuldades, porque, se alguns autores consideram o problema resolvido, outros não.

Supondo mesmo que se encontrava um eléctrodo tal que $M''|S''=0$, a medida da diferença de potencial isolada ficava ainda dependente das duas hipóteses que fizemos: de se poder conseguir que $S|S''$ e $M''|M$ sejam muito pequenas, o que ainda não está demonstrado.

Os eléctrodos zero que tem sido empregados para a medida das diferenças de potencial isoladas são o *electrómetro capilar* e o *eléctrodo de gotas*, de que vamos agora ocupar-nos.

ELECTRÓMETRO CAPILAR. — Êste instrumento, que alguns observadores adoptam como eléctrodo zero, funda-se numa descoberta de LIPPMANN, que deu origem à electrocapilaridade.

Como se sabe, LIPPMANN mostrou que a tensão superficial do mercúrio em contacto com um electrólito qualquer depende da polarização da superfície do metal.

A teoria da camada dupla d'HELMHOLTZ e a teoria de NERNST explicam essa variação da tensão superficial. Com efeito, o mercúrio ao contacto dum electrólito, v. g., do H_2SO_4 , adquire um potencial diferente do do líquido, por isso que se forma uma camada dupla de iões de sinais contrários na superfície de contacto do eléctrodo e da solução. Ora os iões que se depositam sobre o metal repelem-se mutuamente e essas repulsões, contrariando as atracções moleculares, fazem

baixar a tensão superficial; portanto a pressão capilar diminua. Se conseguirmos descarregar uma parte desses íões, a densidade da camada dupla diminua, e com ela a diferença de potencial e as acções repulsivas dos íões, aumentando, portanto, a pressão capilar. O contrário sucederá se aumentar a densidade da camada dupla.

Por conseguinte, a pressão capilar será máxima quando fôrem nulas as acções repulsivas dos íões existentes sobre o mercúrio; mas isto só terá lugar quando a densidade da camada dupla fôr também nula, isto é, quando o mercúrio e a solução estiverem ao mesmo potencial. Quando isto se obtiver, teremos realizado o eléctrodo zero.

As variações da tensão superficial do mercúrio podem observar-se facilmente por meio da variação de posição do menisco mercurial num tubo capilar cónico suficientemente estreito ($0^{\text{mm}},01$) para que a pressão capilar equilibre o peso duma coluna de mercúrio de 20^{cm} ou mais de altura.

Suponhamos, pois, que temos um tubo vertical de vidro de 20 a 30^{cm} de altura terminado inferiormente por um tubo capilar nessas condições; esse tubo, cheio de mercúrio, mergulha a sua ponta capilar numa solução dum electrólito, v. g., de H_2SO_4 , contida num vaso largo em cujo fundo existe uma camada de mercúrio. No fundo desse vaso e no tubo vertical estão soldados fios de platina que permitem estabelecer ligações eléctricas com o mercúrio capilar e com o mercúrio inferior. O instrumento descrito constitue

o *electrómetro capilar de LIPPMANN* na sua forma mais simples.

É evidente que o mercúrio capilar e o mercúrio inferior, estando em contacto com o mesmo electrólito, possuem o mesmo potencial.

Ora, se fizermos passar do mercúrio inferior para o capilar, através da solução, uma corrente produzida por uma pequena força electromotriz (0,1 *volt*, por exemplo) vemos, que o menisco sobe no tubo, o que indica que a pressão capilar aumentou. É claro que, para fazer voltar o menisco à posição primitiva, é necessário aumentar a pressão sobre o mercúrio do tubo vertical (comprimindo o ar, etc.).

Nas condições em que fizemos a experiência, o menisco polarizou-se como cátodo, e portanto, segundo o exposto, o aumento da pressão capilar indica que, inicialmente, o mercúrio estava a um potencial superior ao da solução.

Aumentando a força electromotriz, chega um momento em que a pressão capilar deixa de crescer: atinge um máximo que, como vimos, corresponde à igualdade de potencial do mercúrio e da solução. Continuando a aumentar a diferença de potencial, a camada dupla inverte-se, a tensão capilar diminui, até que, para uma diferença de potencial de cerca de 2 *volts*, começa a electrólise visível da solução do ácido sulfúrico.

É claro que não é só o mercúrio capilar que se polariza, mas também o outro eléctrodo; mas, como este tem uma superfície de contacto com o electrólito mi-

lhares de vezes maior que a do menisco, as variações de densidade na camada dupla à superfície do mercúrio inferior são insignificantes, e portanto este eléctrodo pode considerar-se praticamente impolarizável.

Vejamos agora como se mede uma diferença de potencial isolada por meio do electrómetro capilar.

Suponhamos que se pretendia medir a diferença de potencial $\text{Hg}|\text{H}_2\text{SO}_4$. Então o electrómetro capilar permite resolver imediatamente a questão: basta para isso intercalar no circuito do electrómetro uma força electromotriz variável (¹), fazê-la variar até que o menisco atinja a posição correspondente ao valor máximo da pressão capilar; a força electromotriz intercalada representa a diferença de potencial procurada.

Para se obterem resultados precisos é necessário, como vimos, que o mercúrio inferior se não polarize; consegue-se isso, no exemplo considerado, juntando à solução um pouco de sal mercurioso. Nestas condições, porém, levanta-se a dúvida: ¿o mercúrio capilar não se tornará também impolarizável? Praticamente, podemos dizer que o menisco se polariza empregando correntes de muito fraca duração, porque, estando o mercúrio capilar em contacto com uma porção muito pequena do electrólito, os iões Hg_2^{++} existentes nessa porção separar-se hão realmente no estado metálico

(¹) O mercúrio capilar deve ligar-se ao polo negativo do gerador da corrente.

sobre o menisco, mas posteriormente a difusão só muito lentamente levará para junto do mercúrio novas iões.

O método para a medida doutras diferenças de potencial é semelhante. Quando se pretende avaliar a diferença de potencial entre uma solução e um metal menos nobre que o mercúrio substitue-se, no electrómetro capilar, o mercúrio por um amálgama dêsse metal.

Os resultados a que conduz o emprêgo do electrómetro capilar como instrumento de medida de forças electromotrizes isoladas estão muito sujeitos à crítica. Com efeito, não só não é possível em rigor conseguir um menisco polarizável e o outro eléctrodo impolarizável, mas também, como VAN LAAR (1) e GOUY (2) mostraram, o máximo da tensão superficial do mercúrio pode não corresponder a uma diferença de potencial nula entre o metal e a solução (3).

ELÉCTRODO DE GOTAS. — O eléctrodo de gotas, na sua forma mais simples, compõe-se dum tubo vertical de cerca de 1^m de altura e 8^{mm} de diâmetro terminado na parte inferior por um tubo capilar; um pouco acima do capilar está soldado um fio de platina. Estando o

(1) *Zeit phys. chem.*, 41, 385 (1902).

(2) *Ann. de Chim. et phys.*, 7, 29, 145 (1903).

(3) V. também GUYOT, *La théorie de NERNST et l'électrocapillarité*, *Journ. de phys.* (4) 6, 530 (1907).

tubo cheio de mercúrio, o metal sai pelo capilar e a cerca de 1^{cm} abaixo da saída divide-se em pequenas gotas que caem para o fundo dum vaso contendo um electrólito, *v. g.*, uma solução de $Hg_2 Cl_2$; no fundo do vaso está também soldado um fio de platina. O tubo capilar do eléctrodo de gotas mergulha na solução. A parte não capilar, junto da sua extremidade inferior, tem uma torneira para interromper à vontade o escoamento do mercúrio.

Este instrumento é, pois, uma espécie de electrómetro capilar com o tubo vertical mais comprido e o capilar um pouco mais largo para permitir o escoamento do mercúrio.

Se o metal se não escôa, o mercúrio capilar e o mercúrio do vaso estão ao mesmo potencial; mas desde que o escoamento começa, estabelece-se entre êles uma diferença de potencial, e um galvanómetro introduzido no circuito indica que o mercúrio capilar está a um potencial inferior.

HELMHOLTZ explicava do seguinte modo a polarização do mercúrio que se escôa: a formação da camada dupla entre o mercúrio e o electrólito não é instantânea; de sorte que, fazendo correr com grande velocidade, no seio duma solução, o mercúrio que sai por um orifício muito estreito, a camada dupla não se forma e, portanto, a diferença de potencial entre o mercúrio capilar e a solução é nula.

Este eléctrodo não introduziria, portanto, diferença alguma de potencial no circuito, e nestas condições prestava-se à determinação de diferenças de poten-

cial isoladas. OSTWALD foi o primeiro que aproveitou o eléctrodo de gotas para êsse fim.

NERNST attribue a polarização do eléctrodo de mercúrio a outra causa: o mercúrio tem uma tensão de dissolução muito fraca, inferior ainda à pressão osmótica dos iões Hg_2^{++} existentes na solução; nestas condições o metal carrega-se positivamente, isto é, sôbre cada gota que se forma depositam-se os iões Hg_2^{++} , e os iões Cl^- correspondentes formam com êles uma dupla camada que acompanha cada gota que cái até ao fundo do vaso; chegando aí, onde já existe uma diferença de potencial $Hg_2Cl_2 | Hg$, os iões Hg_2^{++} que acompanhavam a gota voltam para a solução juntamente com os iões negativos, refazendo o clorêto mercurioso. Resulta, pois, que a solução se torna mais concentrada junto do mercúrio inferior e menos concentrada junto do capilar; forma-se portanto um elemento de concentração cujo ânodo está no mercúrio capilar, o que a experiência confirma.

Além disso, se a solução se torna cada vez mais diluída junto ao capilar, evitando-se a difusão, deve chegar um momento em que a pressão osmótica dos iões Hg_2^{++} é igual à pressão de dissolução; nestas condições deixa de existir a camada dupla, e a diferença de potencial entre o eléctrodo e a solução é nula.

A teoria de NERNST parece dar melhor conta dos factos que a de HELMHOLTZ, porque PALMAER ⁽¹⁾ mos-

⁽¹⁾ *Zeit. phys. Chem.*, 25, 265 (1898); 28, 257 (1899).

trou experimentalmente a existência da diferença de concentração prevista por NERNST ⁽¹⁾.

O eléctrodo de gotas foi empregado por vários observadores, mas os resultados obtidos nas várias experiências não eram concordantes.

PASCHEN (1890) reconheceu, porém, que se obtinham resultados mais satisfatórios colocando a extremidade inferior do tubo capilar fóra da solução, a cerca de 1^{cm} da superfície, de modo que o ponto em que o filete de mercúrio se divide em gotas muito finas esteja exactamente sôbre a superfície da solução.

PALMAER ⁽²⁾ mostrou que o próprio filete de mercúrio determina uma difusão rápida na solução, o que, segundo a teoria de NERNST, torna o eléctrodo de gotas impróprio como eléctrodo zero; para evitar êsse inconveniente, PALMAER recomenda umas certas dispo-

(1) Não quer isto dizer que a teoria de NERNST possa explicar todos os fenómenos capilares. O próprio PALMAER, na memória, *Ueber die Kapillarelektischen Erscheinungen — Zeit. phys. Chem.*, 36, 664 (1901), reconhece que nenhuma das teorias explica certos fenómenos electrocapilares, como, *v. g.*, os valores diversos da tensão superficial máxima correspondente a várias soluções, a forma assimétrica da curva electrocapilar, e a diferença de potencial entre o mercúrio e a solução, correspondente ao máximo da tensão superficial; se bem que ROTHÉ attribue essa diferença de potencial à presença de cátiões extranhos que sujam a solução.

(2) No seu artigo *Ueber die Wirkungsart der Tropfelektroden — Zeit. phys. Chem.*, 25, 265 (1898), PALMAER descreve com muito detalhe a construção do eléctrodo de gotas.

sições a observar na construção do eléctrodo de modo a evitar tanto quanto possível a difusão.

Para que os resultados sejam satisfatórios é necessário que a concentração dos iões Hg_2^{++} na solução seja muito pequena; assim, PALMAER, na maior parte das suas experiências, empregava soluções saturadas de Hg_2Cl_2 diluídas em 10 vezes o seu volume de água.

Mas, apesar de tudo, o eléctrodo de gotas não tem entrado na prática, porque o seu emprêgo é muito delicado e os resultados a que conduz estão sujeitos a várias causas de êrro; assim BILLITZER (¹) mostrou que a diferença de potencial durante o escoamento do mercúrio depende da pressão com que o metal sai do capilar e da posição do ponto em que o filete metálico se divide em gôtas.

Eléctrodos normais.—Vê-se, pois, que a construção do eléctrodo zero perfeito é ainda um problema a resolver; os dois eléctrodos que estudámos, além de fornecerem resultados em que se não pode depositar absoluta confiança, tem a desvantagem de serem dum emprêgo bastante delicado.

Recorre-se por isso, na prática, ao emprêgo de eléctrodos de fôrça electromotriz bem definida e de construção fácil: são os *eléctrodos normais*. Mas aparece imediatamente uma dificuldade: como se ha-de determinar a fôrça electromotriz desses eléctrodos?

(¹) *Zeit. Phys. Chem.* 48, 513 (1904).

Essa força electromotriz é medida por meio do electrómetro capilar ou do eléctrodo de gôtas.

Vê-se, pois, que se não ganha muito em precisão com a substituição; a única vantagem é que, se o eléctrodo escolhido tiver uma força electromotriz bem definida e fôr de construção fácil, a determinação dessa força electromotriz faz-se duma vez para sempre para todos os eléctrodos desse tipo, com a precisão que os métodos de medida, de que dispomos, permitem; e assim ganhamos em comodidade porque o emprêgo dos eléctrodos normais não exige da parte do observador grandes cuidados na técnica.

Vamos passar em revista os diferentes tipos de eléctrodos normais que teem sido usados.

Primitivamente, empregava-se o zinco amalgamado mergulhado numa solução concentrada de sulfato de zinco; porém, como a diferença de potencial ao contacto da solução dêste sal e do segundo electrólito que faz parte do eléctrodo a medir pode atingir valores consideráveis e não é fácil de se calcular, foi êste eléctrodo posto de parte por não oferecer realmente vantagens práticas.

Em 1893, OSTWALD propôs um eléctrodo constituído por mercúrio mergulhado numa solução normal de clorêto de potássio saturado de clorêto mercurioso. Êste eléctrodo, notável pela sua constância, tem sido estudado com certo detalhe afim de se determinarem as causas que podem produzir variações na sua força electromotriz e os requisitos a que se deve atender na sua construção de modo que ela tenha um valor bem definido.

COGGESHALL (1) reconheceu que ligeiros abalos produzidos pelo transporte do eléctrodo dum lugar para outro, até mesmo pequenos estremecimentos da mêsca de trabalho, produzem variações de fôrça electromotriz que, por esse facto, tende a aumentar, alcançando porêem novamente o valor normal passado tempo: como o valor da fôrça electromotriz apenas depende, segundo NERNST, da concentração dos iões Hg_2^{++} junto da superficie livre do mercúrio, devemos concluir que os abalos determinam variações na concentração dêsses iões. Procurando o meio de as evitar, COGGESHALL reconheceu que essas variações da fôrça electromotriz eram considerávelmente reduzidas desde que se enchessem os vasos dos eléctrodos, até dois terços da sua altura, com grãos de areia de quartzo de cêrca de $1^{mm},5$ de diâmetro, depois de convenientemente lavada e sêca.

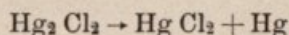
O papel dos grãos de quartzo, segundo COGGESHALL, consiste não só em fixar melhor o conteúdo do tubo, mas também, visto que assentam sôbre a parte superior da superficie do clorêto mercurioso, em aumentar a superficie de contacto entre êste sal e o líquido permitindo assim uma mais fácil saturação da solução.

Posteriormente, TH. W. RICHARDS (2), numa memória sôbre o coeficiente de temperatura do eléctrodo de calomelanos, estudou com mais detalhe as causas que influem na variação da fôrça electromotriz. Segundo

(1) *Zeit. Phys. Chem.* 17, 62 (1895).

(2) *Zeit. Phys. Chem.* 24, 39 (1897).

o mesmo autor, essas causas residem na reacção



favorecida por uma acção catalítica dos iões Cl'. Efectivamente, juntando uma pequeníssima quantidade de sal mercúrico à solução do eléctrodo normal reconhece-se que a sua fôrça electromotriz aumenta, voltando porêem a alcançar o valor normal passado tempo, porque o sal mercúrico, em presença do metal, é reduzido a sal mercurioso.

As observações de RICHARDS incidiram principalmente sôbre dois pontos:

I) *Provar que a oxidação do sal mercurioso se dá na realidade.* Para isso, preparou uma solução normal de KCl saturada de $\text{Hg}_2 \text{Cl}_2$, que agitava de vez em quando; ao fim de cêrca de três semanas, a solução foi evaporada e tratada pelo HCl e $\text{H}_2 \text{S}$; a formação do precipitado negro de sulfureto de mercúrio provou a existência do sal mercúrico, formando-se, a 20° , cêrca de 0^{sr},1 de Hg Cl_2 num litro de solução normal de KCl.

II) *Estudar a influência de vários factores sôbre a oxidação do sal mercurioso para estabelecer as condições em que ela se não dá ou se dá em menor grau.* Os factores estudados por RICHARDS foram: acção da luz, natureza e concentração do clorêto empregado na solução, e influência do ar dissolvido. As conclusões que RICHARDS tirou das suas experiências são:

α) a luz não tem influência apreciável.

β) os diversos clorêtos teem em geral a mesma influência sôbre a oxidação.

γ) a concentração da solução do clorêto é um factor importantíssimo a considerar, notando-se que, para concentrações crescentes, aumenta a quantidade de clorêto mercúrico formado.

δ) as soluções conservadas em frascos cheios, hermeticamente fechados, e prèviamente privadas do ar dissolvido comportam-se do mesmo modo que as que ficaram em contacto com o ar.

Vê-se, pois, que o único factor de importância a considerar é a concentração da solução do clorêto; experiências feitas nêste sentido mostraram que as soluções de clorêto de potássio decinormais (ou mais diluidas ainda) saturadas de clorêto mercurioso e analisadas depois de três semanas, pelo método atrás descrito, revelaram apenas vestígios de sal mercúrico, que se notava sómente por uma ligeira coloração escura produzida pelo H_2S nas soluções respectivas; parece, pois, poder concluir-se que um excesso de iões Cl' favorece a oxidação do clorêto mercurioso.

Depois das observações de RICHARDS, manifestou-se tendência para substituir, no eléctrodo normal de calomelanos, o $KCl^{N/1}$ pelo $KCl^{N/10}$; a êste eléctrodo chama-se impròpriamente *eléctrodo decinormal*.

O emprêgo do KCl nêste eléctrodo, como solução *de ligação*, tem grandes vantagens. Com efeito, devendo a solução do eléctrodo ficar em contacto com a solução cujo potencial se pretende determinar, há entre as duas

uma diferença de potencial que, em regra, é difícil de avaliar; mas empregando-se a solução de clorêto de potássio, como os dois iões dêste sal teem mobilidades quási iguais, a diferença de potencial ao contacto das duas soluções é muito pequena (1).

Segundo COGGESHALL (2), o emprêgo das substâncias comerciais na construção do eléctrodo normal traz pequenas variações na fôrça electromotriz; as únicas impurezas que podem determinar grandes variações na fôrça electromotriz são as do mercúrio, pois a presença de metais mais electropositivos, como o zinco, produzem um forte abaixamento da fôrça electromotriz. A agitação do mercúrio, durante meia hora, com uma solução azótica de nitrato mercúrico, seguida de lavagens repetidas com água destilada (3), é suficiente para eliminar os metais mais electropositivos que o mercúrio.

No eléctrodo de calomelanos, o mercúrio é positivo em relação à solução. Quanto ao valor da diferença de potencial, OSTWALD, por meio de determinações baseadas na tensão superficial do Hg em HCl $N/1$ (4), en-

(1) Se o KCl tem acção química sôbre a segunda solução, em vez daquele sal emprega-se outro, v. g. o KNO_3 , cujos iões tenham também mobilidades quási iguais.

(2) *Loc. cit.*

(3) A água não destilada determinaria a formação à superfície do Hg duma camada de Hg_2Cl_2 difícil de separar; para o nosso caso, essa camada tem, de resto, pouca importância.

(4) *Zeit. Phys. Chem.* 1, 583 (1887).

controu o número 0,572 volt; PASCHEN, empregando o mesmo método, encontrou os valores 0,567 e 0,563 volt. Substituindo o HCl $N/1$ pelo KCl $N/1$, o valor da diferença de potencial, praticamente, não varia, pois dependendo ele da concentração dos iões Hg_2^{2+} e tendo os electrólitos HCl e KCl, em soluções normais, quasi o mesmo grau de dissociação, a substituição dum por outro não afecta sensivelmente o potencial do mercúrio em relação à solução. ROTHMUND ⁽¹⁾ obteve ainda o valor 0,561 volt; OSTWALD ⁽²⁾ adopta o número 0,560 volt como valor mais provável, à temperatura de 18°, com a aproximação de 1 a 2 milésimas de volt.

Para o eléctrodo decinormal, o valor adoptado por OSTWALD ⁽³⁾ é 0,616 volt.

Nas medidas de precisão, é necessário também entrar em linha de conta com as variações da fôrça electromotriz em função da temperatura. RICHARDS ⁽⁴⁾ estudou este problema com certo detalhe e chegou à conclusão de que o coeficiente de temperatura aumentava com a diluição; para o eléctrodo normal o valor desse coeficiente é 0,0006 volt, e para o decinormal 0,0008 volt. Portanto, a fôrça electromotriz do eléctrodo normal, nas vizinhanças de 18°, é

$$\pi = 0,560 + 0,0006 (t - 18);$$

⁽¹⁾ *Zeit. Phys. Chem.* 15, 15 (1894).

⁽²⁾ *Zeit. Phys. Chem.* 35, 333 (1900); cf. também W. OSTWALD et R. LUTHER, *Manuel pratique de mesures physico-chimiques*.

⁽³⁾ *Loc. cit.*

⁽⁴⁾ *Loc. cit.*

e a do eléctrodo decinormal é

$$\pi = 0,616 + 0,0008 (t - 18).$$

O coeficiente de pressão é praticamente nulo.

*
* *
*

Outro eléctrodo, também recomendado pela constância da sua fôrça electromotriz, é o eléctrodo constituído por mercúrio numa solução $N/1$ de H_2SO_4 , saturada de sulfato mercurioso; êste eléctrodo tem porêm o inconveniente de adquirir o valor definitivo da fôrça electromotriz, só passado bastante tempo depois da sua construcção, o que é devido ao facto da saturação da solução pelo Hg_2SO_4 ser bastante morosa; o eléctrodo de calomelanos não tem essa desvantagem, a saturação da solução de KCl pelo Hg_2Cl_2 é rápida. Além disso, em virtude da grande mobilidade do ião H^+ , a diferença de potencial entre a solução de H_2SO_4 e qualquer outra é sempre apreciável e difficil de avaliar.

O mercúrio numa solução alcalina saturada de Hg_2O também se emprega em certos casos especiais como eléctrodo normal; quando o álcali empregado é a $NaOH$ $N/1$, o valor da sua fôrça electromotriz é 0,387 volt. A grande mobilidade do ião OH' trás a êste eléctrodo o inconveniente apontado ao anterior.

Também se constroem eléctrodos normais com prata mergulhada na solução dum haloide alcalino saturada do respectivo haloide de prata.

Finalmente, vamo-nos referir a um outro eléctrodo que tem muita importância, embora não tenha tantas vantagens práticas como o eléctrodo de calomelanos: é o eléctrodo de hidrogénio, formado por uma lâmina de platina platinada com H ocluso e mergulhada numa solução normal de iões H^+ . Êste eléctrodo tem importância porque NERNST propôs referir a ele todas as medidas de potencial considerando igual a zero o potencial do eléctrodo. Alguns auctores adoptaram a proposta de NERNST, mas o uso dêste eléctrodo tem certos inconvenientes que exporêmos rapidamente.

Em primeiro lugar, a sua construção de modo a obter eléctrodos com a mesma fôrça electromotriz, isto é, comparáveis, é difícil, entre outras razões pelo facto de ser extremamente difícil preparar com exactidão soluções normais do ião H^+ ; em segundo lugar, o ião H^+ é, de todos, o que tem maior velocidade de migração, distanciando-se muito dos outros ⁽¹⁾, e portanto a solução dêste eléctrodo, em contacto com outras soluções, origina diferenças de potencial relativamente grandes e difíceis de calcular, como já dissemos; as medidas com êste eléctrodo são pois pouco rigorosas. Finalmente, embora o seu coeficiente de temperatura seja provavelmente pequeno, o seu coeficiente de pressão é apreciável; OSTWALD calculou que

⁽¹⁾ Os iões de maior mobilidade são H^+ e OH' para os quais é, respectivamente, $c_c = 318$ e $c_a = 174$; a seguir o ião de maior mobilidade é o ião I' ($c_c = 66,7$), distanciando-se pois muito do ião H^+ .

a variação de $\frac{1}{29}$ de atmosfera corresponde a uma variação, na força electromotriz, de 0,001 volt; WILSMORE (1) faz notar que, sendo a molécula do hidrogénio bivalente, o cálculo de OSTWALD deve ser modificado, dando em resultado que o coeficiente de pressão é cêrca de metade menor, isto é, a variação de $\frac{1}{15}$ de atmosfera corresponde a uma variação de cêrca de 0,001 volt na força electromotriz; em todo o caso, nas medidas de precisão, é conveniente conhecer exactamente a pressão do gaz.

O emprêgo dêste eléctrodo não é, pelas razões apontadas, muito prático (2). Parece, pois, preferível usar o eléctrodo de calomelanos, e se se pretender referir as medidas ao eléctrodo de hidrogénio bastará conhecer com rigôr a força electromotriz dêste eléctrodo. Este valor está determinado. OSTWALD (3) adoptou o número

(1) *Zeit. Phys. Chem.* 36, 91 (1901).

(2) É interessante o artigo de N. T. M. WILSMORE e W. OSTWALD — *Ueber Electrodenpotentiale*, *Zeit. phys. Chem.*, 36, 91 (1901) em que estes autores fazem a apreciação do eléctrodo de calomelanos e do eléctrodo de hidrogénio.

(3) W. OSTWALD et R. LUTHER, *Manuel pratique de mesures physico-chimiques*. Os números apontados supõem, para o eléctrodo de hidrogénio, a pressão de 760^{mm}. OSTWALD — *Zeit. Phys. Chem.*, 35, 333 (1900) aproveitando os dados numéricos de WILSMORE — *Zeit. Phys. Chem.*, 35, 291 (1900) calculou para o eléctrodo normal de hidrogénio, o número 0,283 volt; o cálculo não foi porê m bem feito, e WILSMORE — *Zeit. Phys. Chem.*, 36, 91 (1901) corrigiu-o, fixando aquele valor em 0,277 volt.

0,277. Muito recentemente LEWIS e LACEY ⁽¹⁾ obtiveram, a 25°, o número 0,2824 volt.

*
* *
*

Na parte experimental dêste trabalho tivemos necessidade de medir diferenças de potencial entre eléctrodos metálicos e soluções; preferimos para esse fim a adopção dum eléctrodo normal; e atendendo às grandes vantagens do eléctrodo decinormal de calomelanos, foi êste que escolhemos.

Construimos esse eléctrodo com todas as precauções recomendadas pelos vários autores nas memórias que oportunamente citamos. E apesar de COGGESHALL afirmar que as impurezas que vulgarmente se encontram nos produtos comerciais pouca influência teem sôbre a constância da fôrça electromotriz, tivemos o cuidado de os purificar de modo a elimina-las tanto quanto possível.

Para purificarmos o mercúrio, agitamo-lo num frasco rolhado durante cêrca de meia hora com uma solução azótica de nitrato mercúrico, tendo o cuidado de destapar de vez em quando o frasco para dar saída aos vapores rutilantes que se formavam; dêste modo ficam eliminados os metais mais electropositivos que o mercúrio. Separada a solução por filtração, foi o metal

⁽¹⁾ *Journ. of Amer. Chem. Soc.* 36, 810 (1914).

lavado, primeiro com ácido azótico diluído e depois com água destilada, e sêco.

Os calomelanos, fornecidos pela casa *May and Baker*, de Londres, foram agitados duas vezes com água e mercúrio, depois sêcos a uma temperatura não superior a 40°.

O cloreto de potássio, da casa *Kahlbaum*, de Berlim, foi recristalizado e sêco a 200°.

A solução decinormal de KCl foi em seguida preparada com todo o rigôr.

Os calomelanos, bem sêcos, foram agitados fortemente, durante cêrca de 2 horas, com mercúrio e a solução $N/10$ de KCl até o mercúrio formar uma massa homogênea com o cloreto mercurioso, não se separando o metal pelo repouso (¹); a solução de KCl foi então decantada, substituída por outra e novamente tudo agitado; esta solução, depois de cêrca de meia hora, foi também substituída por outra, agora em quantidade maior, e também agitada durante algum tempo (30 a 50^m); esta última solução foi decantada para um frasco muito bem lavado e sêco; foi esta solução $N/10$ de KCl saturada de Hg_2Cl_2 que utilizamos na construção do eléctrodo; e todas as operações que descrevemos tiveram por fim evitar que, ao saturar a solução $N/10$ de KCl pelo Hg_2Cl_2 , ela baixasse de título por efeito de alguma água que o sal mercurioso ainda contivesse,

(¹) A experiência mostrou-nos que se obtem mais rapidamente êste resultado empregando, pelo menos no princípio, apenas uma pequena quantidade da solução de KCl.

e ao mesmo tempo obter uma pasta de cloreto mercurioso, isento de sal mercúrico, em condições de conservar a solução de calomelanos sempre saturada.

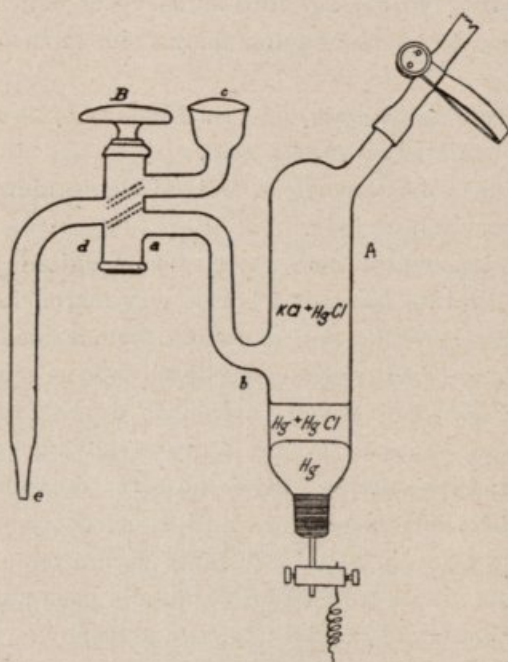


Fig. 1

O vaso que empregámos para o eléctrodo tem a forma representada na *fig. 1*. No vaso A deitámos, até à altura de 15^{mm}, Hg purificado, lavado com KCl $N/10$ e sêco sôbre papel de filtro; em seguida, numa espessura de cêrca de 1^{cm}, a pasta de Hg + Hg₂Cl₂; finalmente, acabámos de encher o vaso até a com a solução $N/10$ de KCl saturada de Hg₂Cl₂.

A torneira *b* tem dois canais, um que faz comunicar *a* com *d*, outro que faz comunicar o funil *e* com *d*; o tubo *de* enche-se com uma solução de KCl por meio do

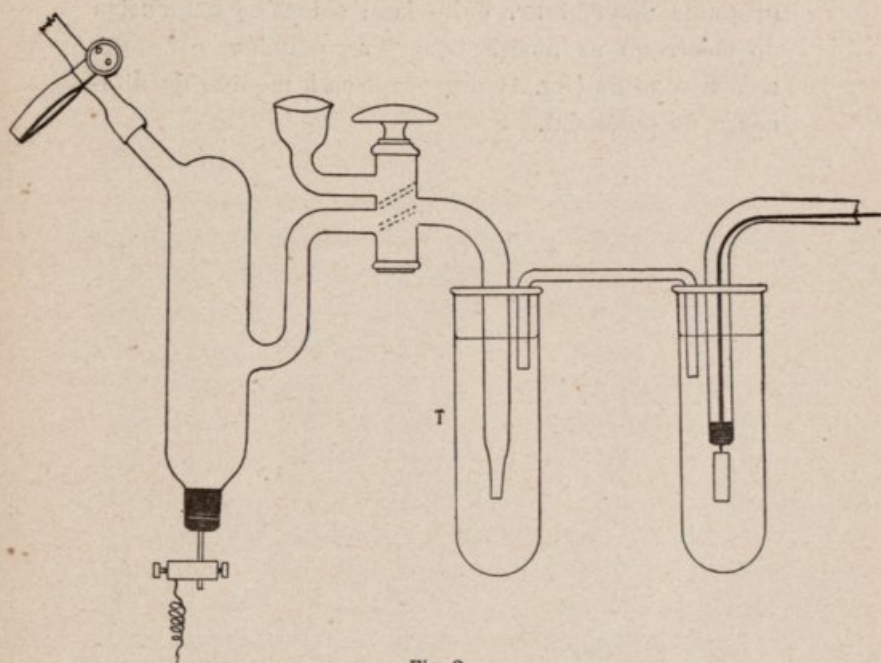


Fig. 2

funil *e*. O vaso *A* tem soldado, na parte inferior, um fio de platina.

Para se efectuarem as medidas de diferença de potencial, mergulha-se o tubo *de* num tubo mais longo *T* (fig. 2) contendo uma solução de KCl da mesma concentração que a do tubo *de* (1); em seguida, faz-se co-

(1) Nas nossas determinações empregamos o KCl $N/10$.

municar o tubo T, por meio dum tubo quasi capilar duas vezes dobrado em angulo recto, com outro tubo contendo a solucao e o electrodo cujo potencial se pretende determinar. Feito isto, coloca-se a torneira do electrodo na posicao que faz comunicar o vaso A com o tubo *de* (fig. 1) e procede-se a medida da diferenca de potencial.

CAPITULO III

Algumas objecções à teoria de Nernst

Teem sido feitas várias críticas à teoria de NERNST por parte de alguns físicos; entre outros, citaremos GUYOT e PELLAT, que pretendem provar que os resultados previstos pela teoria de NERNST nem sempre estão de acôrdo com a experiência.

Como já tivemos ensejo de dizer, não concordamos com essas críticas; e é ocasião de demonstrarmos que as afirmações daqueles físicos são baseadas em experiências cuja validade é duvidosa.

A nosso vêr, a teoria de NERNST prevê fenómenos, alguns dos quais são plenamente confirmados pela experiência; e se outros ainda o não fôram é isso talvez devido à imperfeição dos nossos meios de observação.

Não queremos dizer com isto que a consideremos uma teoria completa; pelo contrário, no capítulo anterior já nos referimos a uma observação de PALMAER, que mostrou que a teoria de NERNST (assim como qualquer outra actualmente conhecida) não consegue explicar certos fenómenos.

Vamos fazer um rápido exame das críticas dirigidas à teoria de NERNST.

Objecções de Guyot. — Como já dissemos no capítulo anterior, GUYOT mostrou que o electrómetro capilar não se prestava à determinação de diferenças de potencial isoladas porque nem sempre é nula a diferença de potencial entre o mercúrio capilar e o electrólito no momento do máximo da tensão superficial, como supunha HELMHOLTZ.

GUYOT⁽¹⁾, aproveitando os dados numéricos de vários observadores, entre eles os de GUYOT, provou que, admitindo a teoria de HELMHOLTZ, a de NERNST conduz, em certos casos, a resultados errados; de sorte que, até certo ponto, parece que as duas teorias são incompatíveis. Por outro lado, como não se sabe medir uma diferença de potencial isolada, conclue GUYOT que a teoria de NERNST não pode ser verificada directamente.

Em seguida, pelo estudo da força electromotriz das cadeias líquidas, GUYOT procura vêr até que ponto pode ser confirmada experimentalmente a teoria de NERNST.

Designemos por M um eléctrodo de 2.^a espécie⁽²⁾,

⁽¹⁾ *Journ. de Phys.* (4), 6, 530 (1907).

⁽²⁾ Um eléctrodo é de 1.^a espécie quando pode emitir catiões para a solução em contacto com ele; é o caso duma barra metálica mergulhada na solução dum dos seus sais. Um eléctrodo é de 2.^a espécie quando pode emitir aniões para a solução; pode servir de exemplo o eléctrodo constituído por uma camada de mercúrio polvilhada com cloreto mercurioso; êste sistema, em contacto com uma solução de cloreto de potássio saturada de cloreto mercurioso, funciona como um eléctrodo de cloro. Pode-se vêr facilmente que um eléctrodo de 2.^a

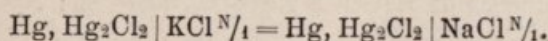
S_1 e S_2 duas soluções diferentes tendo o mesmo anião que o eléctrodo M pode emitir, c_1 e c_2 as concentrações, nessas soluções, do anião; se a teoria de NERNST é verdadeira, será

$$M | S_1 + S_2 | M = \frac{RT}{n} \log \frac{c_1}{c_2},$$

e portanto, se $c_1 = c_2$,

$$M | S_1 = M | S_2; \quad (a)$$

e efectivamente, ROTHÉ (1), empregando o electrómetro capilar, verificou que



De sorte que, admitida a teoria de HELMHOLTZ, a teoria de NERNST seria, neste caso, confirmada pela

espécie equivale a um eléctrodo de 1.ª espécie em que o metal mergulha na solução dum dos seus sais muito pouco solúveis, de sorte que a concentração dos seus iões nunca pode exceder um certo limite muito pequeno. Assim, o eléctrodo de 2.ª espécie, que citámos como exemplo, pode ser considerado como um eléctrodo de mercúrio mergulhado numa solução saturada de cloreto mercurioso em que a concentração do ião $\text{Hg}_2^{..}$ é regulada pela relação

$$[\text{Cl}']^2 [\text{Hg}_2^{..}] = \text{const.}$$

que mostra que a concentração do ião Cl' é inversamente proporcional à raiz quadrada da concentração do ião $\text{Hg}_2^{..}$; daí o poder considerar-se também como um eléctrodo de cloro.

(1) *Ann. de Chim. et Phys.* (8), 8, 293 (1906).

experiência. Mas, diz GUYOT, a relação (a) nem sempre é verificada, porquanto ROTHÉ encontrou

$$\text{Hg, Hg}_2\text{SO}_4 | \text{H}_2\text{SO}_4^N/1 = -0,892,$$

ao passo que GOUY (1) achou

$$\text{Hg, Hg}_2\text{SO}_4 | \text{Na}_2\text{SO}_4^N/1 = -0,842;$$

e portanto

$$\text{Hg, Hg}_2\text{SO}_4 | \text{H}_2\text{SO}_4^N/1 - \text{Hg, Hg}_2\text{SO}_4 | \text{Na}_2\text{SO}_4^N/1 = -0,050.$$

Ora, atendendo à diferença de concentração do ião $\text{SO}_4^{''}$ nas soluções de H_2SO_4 e Na_2SO_4 , ter-se há: $\log \frac{c_1}{c_2} = \log \frac{[\text{SO}_4]_1}{[\text{SO}_4]_2} > 0$; portanto, segundo a teoria de NERNST [equação (3)], o primeiro membro da equação anterior deveria ser positivo. Por conseguinte, no presente caso, a teoria de NERNST não está de acôrdo com os resultados experimentais, admitindo a teoria de HELMHOLTZ.

Esta conclusão de GUYOT não nos parece legítima. Efectivamente, no capítulo anterior já frisámos que o eléctrodo de sulfato mercurioso só apresenta uma diferença de potencial constante muito tempo depois da sua construção, o que é devido ao muito tempo que o sal mercurioso necessita para saturar a solução; ora, tratando-se de comparar observações feitas por dois observadores diversos, há muitas probabilidades

(1) *Ann. de Chim. et Phys.* (8), 8, 293 (1906).

de que, nestas condições, os resultados obtidos sejam diferentes, podendo-se atribuir as divergências a processos diversos de investigação, o que, como vimos, tem uma importância primordial no caso presente; e para mais confirmar a nossa presunção, procurámos saber se a força electromotriz do eléctrodo $\text{Hg, Hg}_2\text{SO}_4 | \text{H}_2\text{SO}_4^N/t$ tinha sido determinada por outros observadores; e encontrámos que PASCHEN (1) determinou o número $-0,840$, que concorda sensivelmente com o número de GOUY para o eléctrodo $\text{Hg, Hg}_2\text{SO}_4 | \text{Na}_2\text{SO}_4^N/t$; ROTHMUND (1) encontrou $-0,926$; OSTWALD (2) adopta o número $-0,956$; WILSMORE (3) determinou o valor $-0,6786$ volt, referido ao eléctrodo normal de hidrogénio, o que corresponde a $-0,9556$ volt. Quanto ao eléctrodo $\text{Hg, Hg}_2\text{SO}_4 | \text{Na}_2\text{SO}_4^N/t$, não encontrámos outros dados além dos de GOUY.

Vê-se, pois, a diversidade de valores que teem sido obtidos e portanto quão pouco sólidas são as conclusões que se podem tirar dos resultados dum único observador.

Objecções de Pellat. — Eis as principais objecções que à teoria de NERNST dirige PELLAT (4):

a) Uma lâmina de zinco mergulha numa solução concentrada dum sal de zinco muito puro, e na mesma

(1) *Zeit. phys. chem.* 15, 14 (1894).

(2) *Manuel pratique de mesures physico-chimiques.*

(3) *Zeit. Phys. Chem.* 35, 291 (1900).

(4) *Journ. de Phys.* (4) 7, 195 (1908).

solução mergulha um segundo eléctrodo constituído por uma lâmina de cobre. Segundo a teoria de NERNST, antes que no líquido haja sal de cobre, a lâmina dêste metal deveria adquirir um potencial muito inferior ao do líquido, e portanto funcionar como polo negativo; o cobre dissolver-se hia e a fôrça electromotriz deveria, pois, diminuir, e mudar em seguida de sinal. Ora, diz PELLAT, a experiência contradiz plenamente estas previsões da teoria de NERNST, porque o polo positivo do elemento considerado está sempre no eléctrodo de cobre, e a sua fôrça electromotriz, embora não seja constante, varia pouco com o tempo.

Ora não há dúvida que os resultados experimentais contradizem a teoria de NERNST, mas essa contradição, como vamos demonstrar, é apenas aparente. É necessário que analisemos bem as condições em que se faz a experiência. Com efeito, o cobre é um metal que se oxida facilmente, de sorte que pode dizer-se que é impossível eliminar da sua superfície uma camada, embora muito ténue, de óxido de cobre, produzida ao contacto do ar ou do oxigénio dissolvido na solução; desde que se forme o óxido de cobre, passa para a solução uma certa quantidade de iões Cu^{++} ; PELLAT concorda mesmo com esta afirmação (1). E como o cobre é um metal que possui uma pressão de dissolução extremamente pequena (essa pressão,

(1) *Loc. cit.*, pág. 197. É também assim que se explica que o menisco mercurial do electrómetro capilar tenha um potencial positivo.

segundo uma experiência feita por nós, é equilibrada pela pressão osmótica dos iões Cu^{++} numa concentração de cerca de 10^{-22} atm.), não é necessário uma grande concentração dos seus iões para que uma lâmina de cobre se carregue positivamente quando mergulhada numa solução desses iões. Portanto, a formação duma pequeníssima quantidade de óxido de cobre sobre o eléctrodo metálico e a grande pressão de dissolução do zinco ao lado da pequena pressão de dissolução do cobre bastam para explicar o resultado da experiência de PELLAT.

β) Outra objecção que PELLAT dirige à teoria de NERNST funda-se em conclusões de resultados numéricos obtidos na determinação de diferenças de potencial entre um metal e soluções pelo método do eléctrodo de gotas. PELLAT fez duas séries de experiências (1): mediu as diferenças de potencial entre o mercúrio e soluções de clorêto mercúrico, e entre o amálgama de zinco e soluções de sulfato de zinco, fazendo escoar respectivamente o mercúrio em soluções de clorêto mercúrico e o amálgama de zinco em soluções de sulfato de zinco; nas experiências de PELLAT, o metal, saindo do capilar do eléctrodo, cai num vaso contendo a respectiva solução, o qual está em comunicação, por meio dum sifão, com outro vaso contendo a mesma solução e o mercúrio ou o amálgama. Empregando soluções diversamente con-

(1) *Loc. cit.*

centradas, PELLAT obteve, para as diferenças de potencial entre o metal em repouso e as soluções, os seguintes valores (4):

Hg em HgCl ₂		Amálg. de Zn em ZnSO ₄	
Conc. da sol.	Dif. de pot.	Conc. da sol.	Dif. de pot.
Sat.	-0,0017	Sat.	-0,0007
N/10 (ap.)	-0,0102	N/2 (ap.)	-0,0009
N/100 —	-0,0037	N/20	+0,007
N/1000 —	+0,0130	N/200	+0,004
		N/2000	+0,038

Os números correspondentes a um mesmo sal são primeiramente negativos e para concentrações decrescentes tornam-se positivos. Portanto, no caso das soluções concentradas, o metal está a um potencial inferior ao da solução; no caso das soluções diluídas, é a solução que tem um potencial inferior: exactamente o contrário do que prevê a teoria de NERNST.

Alem disso, como os valores das diferenças de potencial, correspondentes a valores muito diferentes da concentração da solução, são números muito pequenos, PELLAT conclue ainda que *um metal, banhado por uma solução dum dos seus sais, está sensivelmente ao mesmo potencial que esta, contanto que ela não seja muito diluída.*

No capítulo anterior, já nos referimos a estas experiências de PELLAT e dissemos que não concordávamos

(4) Os números dão o potencial do metal supondo igual a zero o potencial da solução.

com as conclusões dêste físico; vamos agora expôr os argumentos em que baseâmos a nossa contestação.

Em primeiro lugar, vimos, quando tratâmos do eléctrodo de gôtas, que o emprêgo dêste eléctrodo na medida de diferenças de potencial isoladas baseava-se na polarização do metal capilar; ora o amálgama de zinco numa solução de sal de zinco ou o mercúrio numa solução saturada de clorêto mercúrico não constitue de modo algum um eléctrodo polarizável (1).

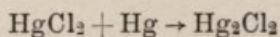
Em segundo lugar, o zinco tem, segundo a teoria de NERNST, uma tensão de dissolução muito grande, muito superior à pressão osmótica dos iões metálicos existentes na solução saturada do sal de zinco mais solúvel que se conhece; portanto, nestas condições, um eléctrodo de gôtas constituído por amálgama de zinco não poderá servir como eléctrodo zero, pois a diferença de potencial *amálgama* | *solução* só é nula, segundo a teoria de NERNST, quando a tensão de dissolução do metal fôr igual à pressão osmótica dos iões; ainda mais, a teoria de NERNST prevê que, nêste caso, a fôrça electromotriz do elemento:

Amálgama de Zn | Sol. de Zn SO₄ | Eléctrodo de gôtas
deve ser nula (ou próximamente nula). Com o mercúrio numa solução saturada de clorêto mercúrico,

(1) Como se sabe, a passagem da corrente num voltâmetro constituído por duas lâminas metálicas mergulhadas na solução dum dos seus sais, não polariza os eléctrodos.

dá-se o mesmo: como o mercúrio tem uma tensão de dissolução muito pequena, o metal ao contacto dessa solução adquire sempre um potencial positivo. Vimos até que PALMAER, para mais facilmente conseguir que o mercúrio e a solução, junto do capilar, ficassem ao mesmo potencial, empregava soluções saturadas de clorêto mercuroso diluidas em dez vezes o seu volume de água, o que corresponde a uma concentração dos iões Hg_2^{2+} igual a 10^{-7} (1); o emprêgo de soluções de concentração relativamente grande trará como conseqüência que o eléctrodo de gôtas deixará de funcionar como eléctrodo zero e portanto as diferenças de potencial encontradas deverão ser nulas ou muito pequenas.

Em terceiro lugar, é sabido que os sais mercúricos, em contacto com o mercúrio, passam a sais mercuriosos; nestas condições a medida da diferença de potencial entre o Hg e o HgCl_2 deve fatalmente ser influenciada pela reacção:



Na memória que PELLAT publicou no *Journal de Physique* e a que nos temos referido, não vem descrita a disposição do eléctrodo de gôtas que PELLAT utilizou para as suas experiências; mas a ajuizar pela gravura

(1) Segundo a solubilidade do Hg_2Cl_2 determinada por SHERRILL, *Zeit. phys. chem.* 43, 721 (1903).

que a acompanha, se a disposição empregada corresponde a essa gravura, sômos obrigados a declarar que a construção desse eléctrodo não está de harmonia com os estudos de PASCHEN e PALMAER, os quais estabeleceram as condições a que se deve atender na construção dum eléctrodo de gôtas de modo a evitar a difusão e a poder empregar-se vantajosamente esse eléctrodo como eléctrodo zero; ora, segundo a gravura a que nos referimos, PELLAT empregou o eléctrodo de gôtas com a ponta capilar mergulhada na própria solução, estando esta, por meio dum sifão, em comunicação com o vaso em que está o mercúrio ou o amálgama em repouso: como se vê, com esta disposição, o filête de mercúrio, agitando o líquido, favorece enormemente a difusão, e nunca seria possível fazer baixar suficientemente a concentração dos iões Hg_2^{++} junto do capilar até igualar a tensão de dissolução electrolítica do mercúrio, mesmo que a solução fôsse muito diluída.

Além disso, a variação dos valores numéricos apresentados por PELLAT não é regular tanto no caso do $HgCl_2$ como no caso do $ZnSO_4$: à medida que a concentração da solução decresce os valores da diferença de potencial ora crescem ora decrescem: êste facto representa num exame superficial dos dados numéricos, uma probabilidade de que eles não são exactos.

Para terminarmos, falaremos ainda de outro argumento que tem sido dirigido contra a teoria de NERNST: é que a grandeza a que NERNST deu o nome de *tensão de dissolução electrolítica* não representa

nenhuma grandeza física real, porque para alguns metais, v. g., para o zinco, ela exprime-se por um número muito grande — cêrca de 10^{19} atmosferas, e para outros, v. g., para o Pd, por um número excessivamente pequeno — cêrca de 10^{-36} atmosferas.

Mas mesmo êste argumento, que por si tem pouco valôr, cái também; com efeito, ZEHFELDT⁽¹⁾ mostrou que, se se admitir que as soluções obedecem à lei de VAN DER WAALS e não à de MARIOTTE, obtem-se para valôr da pressão de dissolução do zinco pròximamente 20000 atmosferas. Esta grandeza, que ainda é bastante elevada, já se pode todavia comparar com outras, cuja realidade está provada: assim a pressão normal superficial da água regula por 10700 atmosferas.²

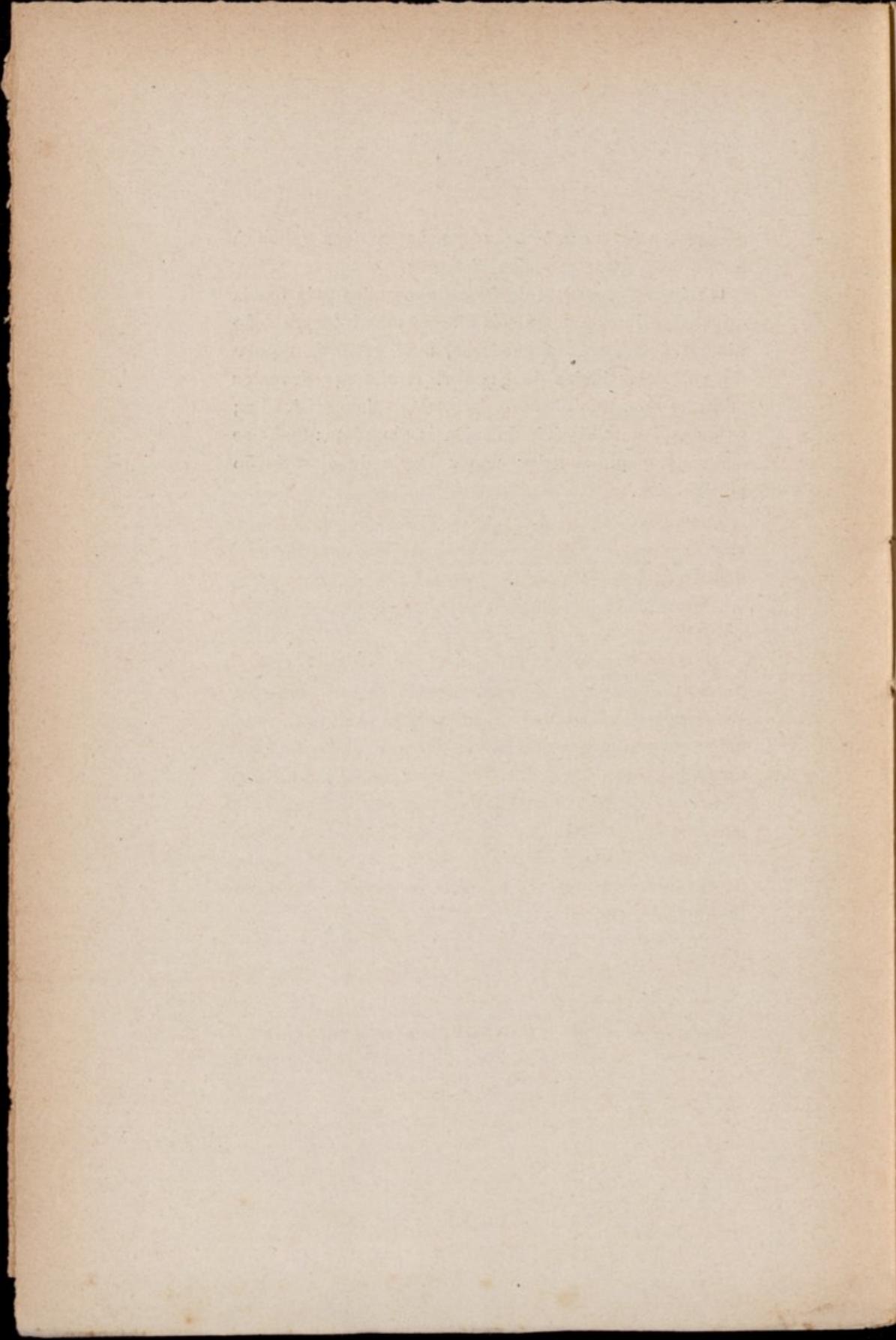
Depois do que fica expôsto nêste e no capítulo anterior, resulta claramente que a teoria de NERNST não é susceptível de ser verificada directamente pelo lado quantitativo, porque para isso, necessitaríamos dum método que permitisse medir, com rigôr, uma diferença de potencial isolada. Portanto, as críticas que lhe são dirigidas nesse campo são, a nôsso vêr, extemporâneas. Mas, mesmo que os resultados fornecidos pelos eléctrodos-zero considerados fossem ri-

(1) *Zeit. phys. chem.* 35, 257 (1901).

(2) Não nos referimos ás objecções de CARHART BANCROFT, e outros por terem pouca importância.

gorosos, nós mostrámos como as críticas feitas à teoria de NERNST são insubsistentes.

O número crescente de factos abraçados pela teoria que defendêmos e de que ela oferece uma interpretação plausível são, segundo crêmos, uma garantia segura do valôr das ideias de NERNST. E não nos devemos admirar que, não obstante isso, elas sejam criticadas; os exemplos na história da sciência abundam: tenha-se em vista o que succedeu com a teoria da dissociação electrolítica.



CAPITULO IV

Relações entre a electroafinidade dos elementos e a sua tendência a formar complexos

Complexos.—Sob a designação de *complexo* devemos, rigorosamente, intender toda a combinação formada por muitos átomos diferentes. Dêste modo, só às substâncias elementares e às binárias é que não conviria pròpriamente a designação de *complexos*.

WERNER (1) adopta, até certo ponto, êste critério; distingue dois grupos de compostos: os *binários* ou *de primeira ordem*, e os *de ordem superior*. Ao primeiro grupo pertencem as moléculas mais simples, formadas pela união de átomos de duas naturezas diversas; o segundo grupo de compostos é constituído por substâncias resultantes da união de compostos de primeira ordem. São pois compostos de primeira ordem: KCl, HgCl₂, CuO, etc.; de ordem superior: HNO₃, K₂SO₄, K₂PtCl₆, etc.

Os *compostos de ordem superior* de WERNER correspondem, portanto, aos *complexos*, tais como os

(1) A. WERNER, *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganischen Chemie*, Braunschweig, 1905, pág. 12.

definimos. Todavia, a ideia vulgar de *combinação complexa* abrange somente aquelas substâncias que antigamente se chamavam sais duplos e combinações moleculares.

Precisando esta noção, ABEGG e BODLÄNDER ⁽¹⁾ definem *complexos* do seguinte modo: *compostos em que um dos iões é formado pela união dum molécula neutra com um ião*; a este ião chamam *Einzelion*, e à molécula neutra, *Neutralteil* ⁽²⁾.

Assim, no ferricianeto de potássio, K_3FeCy_6 , o ião complexo $FeCy_6'''$ é formado pelo componente iónico Cy' e pelo componente neutro $Fe\ Cy_3$; no sal $Ag(NH_3)_2Cl$,

⁽¹⁾ *Zeit. anorg. Chem.* 20, 471 (1899).

⁽²⁾ A tradução literal da palavra *Einzelion* é *ião isolado*. ABEGG e BODLÄNDER definem *Einzelion* assim — *ein einzeln-existenzfähiges Ion*, que se poderá traduzir: *um ião capaz de existir isoladamente*. Certamente ABEGG e BODLÄNDER querem exprimir que é um ião que se pode originar na solução dum complexo sem que simultaneamente se forme um ião de sinal contrário, como sucede na dissociação dum sal. Exemplifiquemos: o composto $Ag(NH_3)_2Cl$, quando se dissolve na água, dissocia-se nos iões $Ag(NH_3)_2^+$ e Cl^- ; mas o ião complexo $Ag(NH_3)_2^+$, por sua vez, dissocia-se dando apenas um ião *isolado* Ag^+ e duas moléculas neutras NH_3 . Não se compreende que seja outra a ideia de ABEGG e BODLÄNDER, pois todos os iões são susceptíveis de existir isolados. Alguns autores francezes traduzem *Einzelion* por *ião simples*, certamente atendendo a que esse ião é *mais simples* que o ião complexo. Julgamos preferível dar ao *Einzelion* o nome de *componente iónico*, e à *Neutralteil* o de *componente molecular* ou *neutro* do ião complexo; assim os designaremos daqui por deante.

o ião complexo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ é formado pelo componente neutro NH_3 e pelo componente iónico Ag^+ , etc.

A definição de ABEGG e BODLANDER não é, todavia, geral, pois supõe, *à priori*, que o complexo é um electrólito. Ora WERNER⁽¹⁾ mostrou que há substâncias, evidentemente complexas no sentido usual do termo, v. g., o composto de ERDMANN ou — na nomenclatura de WERNER — nitrito de triamminocobalto $\left[\text{Co} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_3 \\ (\text{NO}_2)_3 \end{matrix} \right]$, cujas soluções aquosas não conduzem sensivelmente a corrente e portanto não estão dissociadas em iões; é verdade que êstes complexos não são muito numerosos, ao menos em química inorgânica, e portanto podemos adoptar aquela definição como convindo ao grupo mais numeroso e importante de complexos, e ao único a que, nas considerações que seguem, nos referiremos⁽²⁾.

A dissociação dos sais complexos não se realiza sempre do mesmo modo: umas vezes, a molécula complexa dissocia-se num ião complexo estável e noutro de sinal oposto; outras vezes, a dissociação vai mais longe, afectando o próprio ião complexo que por sua vez se dissocia nos seus dois componentes, iónico e

(1) *Loc. cit.* pág. 117; cf. também *Untersuchungen über anorganische Konstitutions- und Konfigurations-Fragen*, *Ber. deut. Chem. Gesell.* **40**, 15 (1907).

(2) WERNER afirma que são *não-electrólitos* todos os complexos em cuja molécula entram tantas moléculas íntegras quantas as unidades da valência electrolítica do metal. JÖRGENSEN não é da mesma opinião.

molecular, podendo, em certos casos, essa dissociação ser completa. No primeiro caso, os componentes do ião complexo não podem ser revelados em solução pelos seus reagentes especiais: é o que sucede com o Fe^{++} e o CN' nos ferrocianetos. No outro caso, esses componentes são revelados, pelo menos por meio de alguns reagentes, tudo dependendo do reagente empregado e da concentração do ião proveniente da dissociação do ião complexo. Assim, a solução do iodêto mercúrico em iodêto de potássio, que dá lugar ao complexo K_2HgI_4 , não apresenta nenhuma das reacções habituais do mercúrio a não ser a reacção da lâmina de cobre e do ácido sulfídrico.

Aos complexos que pertencem à primeira categoria chamam URBAIN e SÉNÉCHAL ⁽¹⁾ *complexos perfeitos*; áqueles cujo ião complexo se dissocia completamente em solução aquosa chamam-se *sais duplos*. São êstes os dois tipos extremos, mas entre eles há todas as transições: a estes complexos de transição dão os mesmos autores o nome de *complexos imperfeitos*.

A classificação em complexos perfeitos e imperfeitos é artificial. Com efeito, é lícito supormos que mesmo os iões complexos perfeitos se dissociam, mas que, sendo extremamente fraca essa dissociação, a correspondente concentração dos componentes do ião complexo não é suficiente para revelar a sua presença, mesmo por meio das mais sensíveis das suas reacções conhecidas. Mas

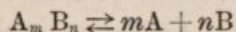
⁽¹⁾ URBAIN et SÉNÉCHAL, *Introduction à la Chimie des complexes*, Paris (1913).

ninguem nos diz que um dia se não encontre uma reacção suficientemente sensível que permita revelar o ião em questão, mesmo nessa concentração infinitésima.

Compreende-se fácilmente que os componentes dum ião complexo podem aparecer dissimulados a certos reagentes mas não a outros. Um exemplo frisante é o dos complexos do ferro, que apresentam todos os graus de dissimulação do ião metálico, como claramente o mostra este sugestivo quadro elaborado por M. PASCAL :

Derivados do Fe (férico)	Reagentes			
	(NH ₄) ₂ S	NaOH	K ₄ FeCy ₆	KCNS
Nitroprussiato . . .	Coloração	Nada	Nada	Nada
Ferricianeto	Redução	»	»	»
Pirofosfato amoniacal	Precip.	»	»	»
Citrato amoniacal . .	»	Precip.	»	»
Ferripirofosfato . .	»	»	»	»
Ferrimetafosfato . .	»	»	Coloração	Fraca col.
Clorêto	»	»	Precip.	Coloração

Podemos, porém, exprimir numéricamente o grau de perfeição, digamos assim, dum ião complexo. Com efeito, a dissociação desses iões é sempre uma reacção reversível da fórmula



Da aplicação, a esta reacção, da lei da acção de massa, resulta

$$K = \frac{[A_m B_n]}{[A]^m [B]^n}$$

sendo K uma constante, e $[A]$, $[B]$ e $[A_m B_n]$, as concentrações dos iões A , B , e $A_m B_n$.

É evidente que, quanto mais vizinho do estado perfeito ou mais *estável* portanto, fôr o ião complexo $A_m B_n$, tanto maior é K ; por isso a esta constante se costuma dar o nome de *constante de estabilidade do ião complexo*. O seu conhecimento tem certa importância para o estudo dos complexos.

Para os complexos perfeitos será $K = \infty$ e para os sais duplos $K = 0$.

Electroafinidade. Série electromotriz. — Lançando uma vista de olhos sobre o já extenso grupo de complexos conhecidos, nota-se imediatamente que nem todos os elementos apresentam igual tendência para a formação de complexos, apreciando, num primeiro exame, essa tendência pelo número de combinações desta ordem que os elementos formam. Assim, ao passo que o Co , Ni , Cr , Cu , etc., formam bastantes complexos, outros elementos, como os alcalinos, quasi se não conhecem nesse estado, e alguns há, como a Pt e o Au que, em solução, só muito raramente existem no estado de iões não complexos.

‡ De que dependerá, pois, esta capacidade especial de formação de combinações complexas?

Não é difficil reconhecer que os elementos mais electropositivos, isto é, aqueles que estão no topo da série electromotriz, formam complexos em número muito limitado; parece, portanto, que a posição de cada elemento naquella série está relacionada com a

tendência que esse elemento apresenta para a formação de complexos.

ABEGG e BODLÄNDER tratam detalhadamente desta questão na memória já citada; julgamos interessante resumir aqui as suas ideias. Mas antes disso vamos dedicar duas palavras à série electromotriz.

A disposição dos elementos numa tal série obedece a uma propriedade atômica, a *electroafinidade*, ou antes, a *tensão electrolítica*. Vejamos o que se deve entender por estas designações.

A noção de *electroafinidade*, tal como ao princípio ela foi apresentada, era uma noção um tanto vaga; URBAIN, precisando essa noção, define a electroafinidade como *o trabalho que é necessário dispender para descarregar um ião*.

Simplemente, a electroafinidade assim considerada, embora tenha uma significação bem definida, não é susceptível de se determinar experimentalmente. Para a determinar, lembra, à primeira vista, medir o trabalho necessário para libertar, por electrólise, uma certa quantidade, suponhamos o equivalente-grama, do elemento; mas isto, que parece fácil, não o é, diremos mais, é impossível no estado actual da ciência.

Com efeito, ao descarregarem-se, os átomos reúnem-se para formar moléculas, libertando-se nesta reacção uma certa quantidade de trabalho que se sôma algébricamente à electroafinidade e é essa sôma que a experiência nos fornece.

Pode parecer que o estudo da electrólise dos elementos monoatômicos resolveria a questão. Mas, em-

bora haja algumas razões para supor que os metais são monoatômicos, para estes, (assim como para a maior parte dos metaloides) há uma outra causa dificultadora : é a sua fraca solubilidade na água, e assim, na passagem brusca duma certa concentração desses elementos a uma concentração praticamente nula, produz-se uma certa quantidade de trabalho que se soma à electroafinidade.

Vê-se, pois, que é impossível determinar experimentalmente a electroafinidade, tal como URBAIN a definiu.

Mas compreende-se que, para o efeito de seriar os elementos em relação a essa grandeza, se chega ao mesmo resultado substituindo-lhe uma outra susceptível de medir-se directamente e que varie no mesmo sentido, por exemplo, sendo-lhe proporcional ou diferindo dela por uma constante.

A experiência mostra que a electrólise da solução dum sal só se realiza quando se atinge uma certa diferença de potencial mínima entre os dois eléctrodos; essa diferença de potencial mínima, chamada *tensão de decomposição*, depende da temperatura, da natureza e concentração dos iões que constituem o sal, e é, além disso, uma propriedade aditiva desses iões.

Suponhamos que num circuito intercalamos uns poucos de voltâmetros, com eléctrodos reversíveis, contendo soluções normais de vários sulfatos, v. g., $ZnSO_4$, $FeSO_4$, $CuSO_4$, etc., e que regulamos a diferença de potencial em cada voltâmetro de modo que seja exactamente a necessária para que o depósito metálico se produza; é claro que o trabalho gasto na separação

do equivalente-grama de cada um dos metais é proporcional à diferença de potencial em cada voltâmetro.

¿ Que relação haverá entre este trabalho e a electroafinidade? Já vimos atrás que eram diferentes; mas se admitirmos, com ABEGG, que todos os metais no estado atómico teem a mesma solubilidade, o trabalho medido pela experiência e a electroafinidade diferem duma constante. Substituímos assim à electroafinidade uma grandeza de fácil determinação experimental.

Como dissemos, a tensão de decomposição é uma propriedade aditiva dos dois iões que constituem um sal; ora o que interessa ao nosso fim é o conhecimento das duas parcelas cuja soma dá a tensão mínima para a decomposição do sal com eléctrodos reversíveis; essas parcelas representam, portanto, respectivamente, a tensão mínima necessária para separar por electrólise os catiões e os aniões: chamam-se *tensões* ou *potenciais electrolíticos*. Como, porém, nos basta conhecer as grandezas relativas das tensões dos diferentes iões, não é necessário que determinemos, em valor absoluto, as tensões electrolíticas; bastará dar um valor arbitrário à tensão electrolítica dum ião, e exprimir em relação à essa os valores das tensões dos outros iões.

NERNST propôs fazer igual a zero a tensão electrolítica dos iões H⁺ em concentração normal (1). Já vimos que se conhece actualmente com certo rigôr o valor

(1) É evidente que os valores atribuídos às tensões electrolíticas dos diferentes iões só se podem comparar quando referidos às mesmas condições, portanto em igualdade de concentração dos iões e de temperatura.

absoluto da tensão electrolítica dos iões H⁺ em concentração normal (1), de sorte que também podemos exprimir facilmente em valor absoluto as tensões electrolíticas dos diversos iões.

WILSMORE (2), reunindo observações já feitas com outras pessoais, e adoptando a convenção de NERNST, estabeleceu a seguinte lista de tensões electrolíticas referidas ás concentrações normais dos iões:

Iões	Tensões electrolíticas (volts)	Iões	Tensões electrolíticas (volts)	Iões	Tensões electrolíticas (volts)
K (3)	(+ 3,20)	H	± 0,0		
Na	(+ 2,82)	Cu	-0,329		
Ba	(+ 2,82)	As	< -0,293		
Sr	(+ 2,77)	Bi	< -0,391	F	(+ 1,96)
Ca	(+ 2,56)	Sb	< -0,466	Cl	+ 1,417
Mg	(+ 2,54)	Hg	-0,750	O	+ 1,119?
"	+ 1,491?	Ag	-0,771	Br	+ 0,993
Al	+ 1,276?	Pd	< -0,789	I	+ 0,520
Mn	+ 1,075	Pt	< -0,863		
Zn	+ 0,770	Au	< -1,079		
Cd	+ 0,420				
Fe	+ 0,340				
Tl	+ 0,322				
Co	+ 0,232				
Ni	+ 0,228				
Sn	< 0,192				
Pb	+ 0,148				

(1) Le Blanc mostrou que a grandeza, a que chamamos *tensão* ou *potencial electrolítico*, coincide com a diferença de potencial existente entre o eléctrodo e a solução dos seus iões.

(2) *Zeit. phys. chem.*, 35, 291 (1900).

(3) Os valores entre parentesis não foram determinados

Êstes números foram determinados medindo a diferença de potencial entre a solução dum sal metálico e um eléctrodo do mesmo metal (1).

Como dissemos já, as tensões electrolíticas referem-se a soluções normais dos iões; as tensões correspondentes a concentrações diferentes das normais estão relacionadas com as da tabela segundo a fórmula de NERNST:

$$\pi_N = \pi + \frac{0,0002}{n} T \log \frac{1}{c}, \quad (a)$$

onde π_N representa a tensão correspondente a soluções normais, e π a tensão correspondente à concentração c dos iões expressa em equivalentes-gramas por litro.

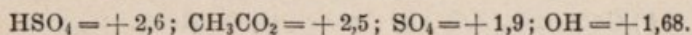
A força electromotriz necessária para a electrólise dum sal, com eléctrodos reversíveis (foi nestas condições que os valores das tensões electrolíticas foram determinados), será

$$\pi = \pi_c + \pi_a, \quad (b)$$

directamente; o seu cálculo funda-se no conhecimento do calor de ionização. (Cf. W. OSTWALD, *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, II, 1, pág. 953; e WILSMORE, *loc. cit.*)

Os sinais que affectam os valores das tensões electrolíticas da 2.^a e 4.^a colunas referem-se à diferença de potencial *electrólito — eléctrodo* e os da 6.^a coluna à diferença *eléctrodo — electrólito*.

(1) Além dos números apresentados por WILSMORE na memória que citámos, NERNST, no seu *Traité de Chimie Générale*, apresenta mais os seguintes:



onde π_c é a tensão relativa ao catião e π_a a relativa ao anião.

Agora, é fácil determinar a diferença de potencial necessária para a electrólise da solução de qualquer sal; essa grandeza é essencialmente positiva. Quando a aplicação da fórmula (b) conduz a um valor negativo para a tensão de decomposição dum sal, isso significa que à electrólise da solução desse sal, a cuja concentração se refere o valor de π , corresponde um trabalho negativo, donde devemos concluir que o sal não pôde existir na concentração em questão ou porque é instável nessa concentração ou porque a sua solubilidade é inferior. É o que succede, v. g., com o iodeto de prata; a tensão de decomposição deste sal, quando os iões em solução tivessem uma concentração normal, seria

$$\pi = -0,771 + 0,520 = -0,251,$$

resultado que nos permite imediatamente afirmar que o AgI não pode existir em solução normal; efectivamente, sabemos que ele é muito pouco solúvel. Pelo contrário a tensão de decomposição da sua solução saturada é positiva, como é fácil verificar.

A solubilidade do iodeto de prata ⁽¹⁾ é $9,7 \times 10^{-9}$. Admitâmos que nesta concentração o sal está completamente dissociado; a tensão electrolítica correspondente aos iões Ag⁺ em tal concentração será, segundo (a)

$$\pi_{Ag^+} = -0,771 + 0,466 = -0,305;$$

(1) GOODWINN, *Zeit. phys. chem.*, 13, 577 (1894).

e a dos iões I'

$$\pi_V = 0,520 + 0,466 = 0,986;$$

e a tensão de decomposição da solução saturada de iodêto de prata será

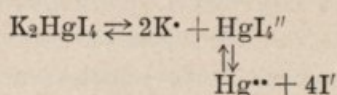
$$\pi = -0,305 + 0,986 = 0,681.$$

A experiência mostra que estes resultados são gerais; assim é que os sais simples dos metais menos electropositivos, como a platina e o ouro, não existem em solução aquosa a não ser que sejam muito pouco solúveis; mostra mais a experiência, que, de todos os compostos desses metais, os únicos que são estáveis, em solução aquosa concentrada, são aqueles em que esses elementos fazem parte de iões complexos.

Parece pois que estes iões, não podendo existir em virtude da sua fraca electroafinidade, se combinam com moléculas neutras formando iões complexos, cuja tensão electrolítica, e portanto cuja electroafinidade, aumentando, torna possível a existência desses compostos mesmo em concentrações elevadas. A existência dos mesmos elementos no estado de iões não complexos constituiria, como veremos adiante, um sistema com uma grande reserva de energia livre, e portanto instável.

Formação de complexos.— Foi êste um dos assuntos desenvolvidos por ABEGG e BODLÄNDER na memória citada.

Um dos princípios sôbre que assentam as ideias daqueles autores é o seguinte: a *electroafinidade dum ião aumenta quando ele se une a uma molécula neutra*, por outras palavras, a electroafinidade dum ião complexo é maior que a do seu componente iónico. Êste princípio, a que já aludimos, é confirmado pela experiência; com efeito, quando se submete à electrólise a solução dum complexo, em geral não se liberta junto do eléctrodo o ião complexo, mas sim o seu componente iónico; assim, no caso da electrólise do K_2HgI_4 , junto do ánodo liberta-se o iodo e o mercúrio junto do cátodo; a molécula complexa dissocia-se segundo a equação



de sorte que a tensão electrolítica dos iões I' , apesar da sua concentração ser muito pequena ⁽¹⁾, e portanto a sua tensão electrolítica relativamente grande, segundo o que dissemos, é todavia menor que a necessária para descarregar o ião HgI_4'' . Se êste se libertasse junto do ánodo, como êste complexo é instável, decompor-se-hia em $HgI_2 + I_2$ e ver-se hia formar junto do eléctrodo o precipitado escarlate de iodêto mercúrico ⁽²⁾, e o Hg não se depositaria no cátodo.

No caso dos complexos perfeitos, v. g., do K_3FeCy_6 ,

⁽¹⁾ SHERRILL, *Zeit. phys. chem.* 43, 705 (1903).

⁽²⁾ Se se empregar uma diferença de potencial elevada parece que no ánodo se liberta um pouco de HgI_2 .

não se liberta ferro junto do cátodo; aquí, se existem iões Fe^{+++} , a sua concentração é tão pequena que, para a sua precipitação, seria necessário uma tensão muito grande, superior à que exige a separação do ião FeCy_6''' ; neste e noutros casos a electrólise complica-se com fenómenos secundários.

ABEGG e BODLÄNDER pretendem estabelecer o referido princípio por considerações teóricas; os seus raciocínios parecem-nos todavia obscuros. Assim, uma das demonstrações consiste no seguinte: pela adição da molécula neutra aumenta o volume e portanto a superfície do componente iónico; em consequência disso o potencial da carga iónica baixa, aumentando pois a intensidade com que os electrões se fixam aos átomos, ou, o que é o mesmo, aumentando a electroafinidade.

Ora, em primeiro lugar, não se pode considerar como evidente o aumento de volume do componente iónico pela sua união com a molécula neutra; nada conhecemos a este respeito que autorize uma afirmação dessa ordem; quando muito podia admitir-se como provável. Por outro lado, parece que, implicitamente, ABEGG e BODLÄNDER supõem que a carga iónica se distribue sobre os iões como o faria sobre um condutor metálico; ora sobre a distribuição das cargas iónicas também nada se sabe de positivo.

Julgamos poder justificar, duma maneira mais clara, a proposição em questão, por meio do seguinte raciocínio: a união dum ião simples a uma molécula neutra para formar o ião complexo é uma reacção espontânea e que portanto se deve realizar com libertação de energia. Os dados termoquímicos respectivos não abundam, mas os que existem ⁽¹⁾ confirmam

(¹) Cf. BERTHELOT, *Thermochimie* (vol. II); sobre os cianetos duplos, cf. OSTWALD, *Allgemeinen Chemie*, vol. II, pág. 431 e seg.

esta afirmação. Portanto, a quantidade de energia livre do sistema: *componente neutro + componente iónico* é maior que a do sistema *ião complexo*. Podemos então concluir que o trabalho necessário para separar o componente iónico da sua carga é menor do que o trabalho correspondente para o ião complexo, isto é, a electroafinidade d'êste ião é maior que a do componente iónico.

Compreende-se agora facilmente como a tendência para a formação dos complexos é uma propriedade que deve estar relacionada com a electroafinidade. Efectivamente sabe-se que aos elementos que possuem uma tensão electrolítica muito baixa corresponde um calor de ionização negativo, isto é, esses elementos contem uma maior reserva de energia no estado iónico que no estado metálico; esta diferença é tanto maior quanto menor fôr a tensão electrolítica, de sorte que um elemento será tanto mais instável no estado iónico quanto menor fôr a sua electroafinidade. Por outro lado, já vimos que um ião complexo tem uma tensão electrolítica superior à do seu componente iónico o que equivale a dizer que a formação de complexos aumenta a estabilidade, em solução, do componente iónico. Sendo assim, a tendência para a formação de iões complexos dever-se há manifestar tanto mais quanto maior fôr a reserva de energia livre dum ião ou quanto menor fôr a sua electroafinidade; e na verdade, se alguns iões não podem existir ou só difficilmente existem livres em solução — como succede com o ouro e a platina — podem existir, todavia, em grandes concentrações no estado de complexos.

Fundando-se nestas considerações, ABEGG e BODLÄNDER estabelecem o seguinte princípio: « *Quanto mais fraca é a electroafinidade dum ião, ou mais brevemente, quanto mais fraco é um ião, tanto maior é a sua tendência para formar complexos, e o ião complexo resultante é mais forte que o componente iónico correspondente.* »

Assim, os iões fortemente electropositivos, como são os dos metais alcalinos, não apresentam tendência para formar iões complexos embora para explicar certas anomalias de alguns sais em soluções concentradas, como por exemplo as de KCl, alguns autores admitam a existência dos iões K^{\cdot} e KCl_2' ao lado dos iões Cl' (1). Os metais alcalino-terrosos já formam, embora em limitado número, iões complexos; assim, na solução da carnalite admite-se a existência do anião univalente $MgCl_3'$. HITTORF explica algumas anomalias do iodeto de cádmio em solução concentrada admitindo a existência dos iões bivalentes CdI_4'' . Descendo na série electromotriz encontramos o níquel e o cobalto cuja tendência para a formação de complexos é bem conhecida.

Vários exemplos se podem citar em que o reforçamento dum ião pela sua combinação com uma molécula neutra é muito característico. Assim, o ião H^{\cdot} , relativamente fraco, une-se à molécula NH_3 dando origem ao ião NH_4^{\cdot} , que, pelas suas propriedades, se aproxima dos iões alcalinos.

O ião CrO_4'' unindo-se à molécula neutra CrO_3 forma

(1) Cf. BREDIG, *Zeit. phys. chem.* 13, 203 (1894).

o ião $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ mais forte do que o primeiro; efectivamente os monocromatos solúveis teem reacção alcalina ao passo que os dicromatos teem reacção neutra.

O ião SiO_3'' , como se sabe, é extraordinariamente fraco, a ponto de os silicatos solúveis estarem fortemente hidrolisados em solução; mas êste ião tem uma grande tendência a unir-se com as moléculas SiO_2 , WO_3 , B_2O_3 e outras, formando aniões complexos mais fortes, cujos sais são, em geral, solúveis e não hidrolisados (¹).

(¹) ABEGG e BODLÄNDER estudaram também as relações existentes entre a electroafinidade dos iões dum sal e a solubilidade. Não nos referiremos com grande detalhe a esta questão porque não se liga directamente com o assunto que estamos tratando.

Quando um electrólito se dissolve na água, a concentração dos iões aumenta com a concentração do electrólito e tem por limite a concentração dos iões na solução saturada. ABEGG e BODLÄNDER estabeleceram como base do seu raciocínio que esse limite, em igualdade de condições, será tanto mais elevado quanto maior fôr a tendência dos dois radicais do electrólito a passar ao estado iónico. Ora essa tendência é medida pelo calor de ionização, que varia no mesmo sentido que a tensão electrolítica, sendo até proporcionais na vizinhança do zero absoluto. Sendo assim, resulta que os sais mais solúveis serão aqueles que são formados de radicais que, como iões, possuem tensões electrolíticas elevadas. Deste modo se explica que quasi todos os nitratos, cloretos e cloratos sejam solúveis, bem como os sais alcalinos; pelo contrário, os carbonatos, sulfuretos, óxidos, fosfatos, etc., são em geral insolúveis.

Prevê-se pois que, se um ião forma certos compostos insolúveis, mas possui a propriedade de se unir a uma molécula

Um outro exemplo é o do ácido bórico; sabe-se que o anião deste ácido é tão fraco que os boratos alcalinos, os únicos solúveis, são fortemente hidrolisados a ponto do ácido bórico não poder ser doseado em solução por meio das bases alcalinas. Porém, une-se com grande facilidade a certas moléculas neutras, como a manite, a glicerina, etc., formando aniões complexos mais fortes cujos sais alcalinos não são hidrolisados, permitindo, pois, dosear o ácido bórico nessas condições.

O ião SO_4'' , relativamente forte, pode adicionar ainda a molécula neutra SO_3 formando o ião S_2O_7'' dos piro-sulfatos, mais forte que o ião primitivo; e efectivamente, alguns metais cujos sulfatos são insolúveis (v. g. o bário) formam piro-sulfatos solúveis.

Mas de todos estes iões complexos os mais importantes são aqueles em que a parte neutra é o amoníaco e os cianetos metálicos.

Assim, o ião P^{+} , sendo muito fracamente electro-positivo, como dissemos já, une-se fácilmente ao NH_3 formando sais correspondentes ao hidróxido $Pt(NH_3)_2(OH)_2$; este hidróxido é uma base forte, solúvel, dando sais solúveis fortemente dissociados, se-

neutra dando origem a um ião complexo, os derivados desse complexo deverão ser mais solúveis que os derivados análogos do componente iónico. Deve-se notar porém, que estes raciocínios se referem apenas à solubilidade da parte ionizada e não à da parte indissociada; esta restrição permite explicar as anomalias que se notam com alguns electrólitos (certos sais de Hg, etc).

melhante nas suas propriedades gerais às bases alcalinas.

O ião Ag^+ que forma sais, em geral pouco solúveis, une-se com muita facilidade ao NH_3 , formando o ião complexo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ cujos sais são todos solúveis e fortemente dissociados.

A combinação dos iões metálicos com o NH_3 é quasi geral e estes compostos tem sido objecto de trabalhos especiais pela importância que teem para o estudo da noção de valência.

O ião CN^- , cuja electroafinidade é muito pequena, também apresenta, como já dissemos, uma grande tendência a unir-se com os cianetos metálicos; estes são em geral insolúveis mas dissolvem-se nos cianetos alcalinos dando origem a complexos.

O refôrço dum ião pode resultar até da adição de H_2O : assim, o ião PO_3^- dos metafosfatos, adicionando H_2O , forma o ião H_2PO_4^- , dos ortofosfatos, mais forte que o respectivo componente iónico.

O refôrço dos iões dá-se mesmo quando elles se unem a outros iões; em geral, os iões que se combinam são de sinal contrário: então a valência do complexo é menor que a dos iões primitivos.

Assim, o ião PO_4^{3-} é mais fraco que o ião HPO_4^{2-} , e este mais fraco que H_2PO_4^- , o que permite explicar os diferentes gráus de hidrólise dos fosfatos alcalinos: o Na_3PO_4 é completamente hidrolisado, o Na_2HPO_4 ligeiramente e o NaH_2PO_4 fornece já alguns iões H^+ , de sorte que a sua solução é levemente ácida.

Do mesmo modo, o ião HCO_3' é mais forte que o ião CO_3'' , HSO_4' que SO_4'' etc.

Vê-se, pois, que a uma diminuição na valência dum ião corresponde o refôrço desse ião, facto semelhante ao que se dá com os próprios iões elementares: em geral os iões monovalentes são mais fortes que os bivalentes, estes que os trivalentes, etc. A experiência mostra que êste princípio se pode ainda estender ao caso de iões com várias valências, de sorte que ainda nesta hipótese será mais forte o ião cuja valência fôr menor; assim, é sabido por exemplo que os sais férricos são muito mais hidrolisados que os sais ferrosos, etc. (1).

Para ABEGG e BODLÄNDER os aniões dos oxácidos também entram na categoria de complexos; estes aniões devem considerar-se resultantes da união dum ião simples com o oxigénio, que desempenha o papel de componente neutro; e segundo os princípios estabelecidos, esses iões complexos devem ser mais fortes que os componentes iónicos correspondentes.

Assim, os iões ClO_3' , e ClO_4' são mais fortes que o

(1) Aparentemente, há uma excepção para os sais de mercúrio; os sais mercuriosos e mercúricos são hidrolisados, estes mais que aqueles. Todavia a relativa facilidade com que o HgCl_2 se dissolve na água sem aparentemente sofrer hidrólise sensível parece não estar de acordo com aquela conclusão. Devemos procurar a explicação do caso na fraca dissociação do sal, não havendo em solução iões Hg^{++} em quantidade suficiente para que a hidrólise seja bastante pronunciada.

ião Cl', e o mesmo se pode dizer dos iões análogos do bromo e iodo.

Os metaloides bi, tri e tetravalentes, devido à sua pequena electroafinidade, formam combinações que ou são insolúveis na água ou estão fortemente hidrolisadas, de sorte que os iões elementares correspondentes nunca podem existir em concentrações elevadas em solução aquosa. Porém, unindo-se ao oxigénio, esses elementos formam iões complexos mais fortes, que podem existir livremente.

*
* *

O grau de dissociação dum electrólito, segundo ABEGG e BODLÄNDER, parece estar também relacionado com a electroafinidade dos iões desse electrólito. Mas, além desse factor, outros há cuja influência sobre o grau de dissociação é certa; entre eles tem principal importância o *calor de formação* e a *solubilidade da parte não ionizada*. No estado actual dos nossos conhecimentos é difficil discriminar a parte que cada um tem no resultado final. Reconhece-se, porém, duma maneira geral, que, em igualdade de condições, os iões dão compostos tanto mais dissociados quanto menor é a sua valência, e para a mesma valência, quanto maior é a sua electroafinidade.

*
* *

Tais são, em resumo, as ideias de ABEGG e BODLÄNDER

sobre a relação entre a electroafinidade dos iões e a sua capacidade de formação de complexos.

A nosso vêr, tais ideias nem sempre estão de acordo com os factos. Em alguns casos, a interpretação é, fóra de dúvida, satisfatória; mas noutros, deixa muito a desejar.

Assim, ABEGG e BODLÄNDER explicam a não existência de compostos oxigenados do fluor dizendo que a electroafinidade do ião F' é já tão grande que não pode reforçar-se pela adição do oxigénio. Ora admitindo que a razão fosse essa, como explicar a enorme tendência do fluor a unir-se a fluoretos dando aniões complexos, de maneira semelhante ao que succede com o ião CN' ?

Segundo os mesmos autores os aniões dos oxácidos são considerados como iões complexos mais fortes que os iões simples correspondentes; nesta ordem de ideias seria de esperar que o ião ClO' fosse mais forte que o ião Cl' , quando é certo que aquele ião é tão fraco que os hipocloritos em solução estão fortemente hidrolisados.

Pelo que respeita à tendência dos catiões elementares para a formação de catiões complexos, também nem sempre as ideias de ABEGG e BODLÄNDER parecem estar de acordo com os factos. Com efeito, a experiência mostra que o cobalto, assim como a platina, tem grande tendência a unir-se ao NH_3 ; era pois de prever que os metais intermédios, na série electromotriz, deviam apresentar também essa tendência em grau tanto mais pronunciado quanto menor fôsse a sua electroafinidade;

ora alguns desses metais, como o estanho, chumbo e outros não teem a capacidade para a formação de complexos que seria de esperar segundo a teoria de ABEGG e BODLÄNDER.

Além destes, há outros factos que não se conformam com os princípios expostos.

É inegável que as propriedades dos iões devem depender da sua electroafinidade; mas supor que é apenas esse factor que sôbre elas influe é menos verdadeiro. Ora o defeito das ideias de ABEGG e BODLÄNDER parece ser exactamente êsse: fazer depender tudo ou quási tudo da electroafinidade, quando é certo que há outros factores cuja influênciã é necessário ter em conta, pois só o conhecimento da resultante de todas essas influências nos daria esclarecimentos seguros sôbre a previsão de certas propriedades das combinações e portanto sôbre a sua interpretação teórica.

É pois nossa opinião que a teoria de ABEGG e BODLÄNDER corresponde efectivamente a qualquer coisa de real, mas é uma teoria incompleta, que só se poderá aperfeiçoar à medida que os conhecimentos scientificos nêste domínio se forem completando.

CAPITULO V

Determinação da fórmula dos complexos em solução aquosa

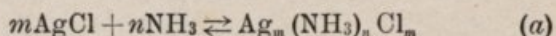
A determinação da fórmula dum complexo perfeito, em solução, é em geral um problema fácil quando esse complexo é estável. O mesmo já não sucede com os complexos imperfeitos, os quais só podem existir em equilíbrio com os seus componentes; além disso, em solução não existe em geral um só ião complexo, mas sim dois ou mais em equilíbrio, segundo a concentração. Vê-se pois que a solução aquosa de tais compostos constitue um sistema complicado de equilíbrios para o estudo dos quais não há nenhum método geral. Todavia, na maioria dos casos há um ião que predomina na solução, e, supondo que só êle existe, é relativamente fácil determinar a sua composição.

Em geral os métodos utilizados para esta ordem de investigações são cinco :

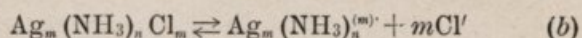
- 1) Método das solubilidades.
- 2) Método das tensões gazosas.
- 3) Método da repartição.
- 4) Método crioscópico.
- 5) Método electrométrico.

Método das solubilidades. — Um sal complexo resulta sempre da reacção entre duas substâncias. Ora o presente método é applicável quando uma delas é pouco soluvel na água. Para facilitar a exposição vamos descrevê-lo a propósito dum caso concreto.

Como se sabe, o clorêto de prata dissolve-se na amónia, formando-se o clorêto dum catião complexo de prata e amoníaco; trata-se de determinar os coeficientes de Ag e NH₃ nesse complexo, isto é, os valores de *m* e *n* na equação



O complexo, sendo um electrólito, dissocia-se segundo a equação (1)



Ora a constante do equilíbrio (a) é dada pela expressão

$$k = \frac{[\text{AgCl}]^m [\text{NH}_3]^n}{[\text{Ag}_m (\text{NH}_3)_n \text{Cl}_m]}$$

onde $[\text{Ag}_m (\text{NH}_3)_n \text{Cl}_m]$ representa a concentração das moléculas íntegras do sal complexo.

Mas, se a reacção (a) se der em presença dum excesso de AgCl, então a expressão anterior poder-se há escre-

(1) Com a notação X^{(m)+} queremos indicar que X é um catião de valência *m*.

ver sob a fórmula

$$k_1 = \frac{[\text{NH}_3]^n}{[\text{Ag}_m(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_m]} \quad (c)$$

Por outro lado, a constante do equilíbrio (b) pode representar-se pela expressão

$$k' = \frac{[\text{Cl}']^{m+1}}{m[\text{Ag}_m(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_m]}$$

visto ser

$$m[\text{Ag}_m(\text{NH}_3)_n^{(m)}] = [\text{Cl}'].$$

Mas designando por C a concentração total do clorêto de prata dissolvido e por α o grau de dissociação do sal complexo, temos

$$[\text{Cl}'] = \alpha C,$$

e portanto

$$k' = \frac{(\alpha C)^{m+1}}{m[\text{Ag}_m(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_m]};$$

e eliminando $[\text{Ag}_m(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_m]$ entre esta equação e a equação (c), resulta

$$\frac{k_1}{mk'} = \frac{[\text{NH}_3]^n}{(\alpha C)^{m+1}}$$

ou, designando por K uma constante,

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^n}{(\alpha C)^{m+1}} \quad (9)$$

Dando-se a n e m valores inteiros até se obter, por

tentativas, valôres constantes para K , numa série de experiências, fica determinada a fórmula do ião complexo.

A experiência reduz-se, pois, a determinar C . Para isso agita-se num termostato uma solução de NH_3 , de concentração conhecida, com um excesso de clorêto de prata; em seguida separa-se o resíduo de clorêto que ficou por dissolver e determina-se a quantidade de prata que existe, por unidade de volume, na solução; o valôr achado é o factor C que entra na fórmula (9).

O factor $[\text{NH}_3]$ não exprime, como se sabe, a concentração total do amoníaco: a essa concentração temos de subtrair a parte que se combinou com o ião Ag ; e êsse termo subtractivo varia conforme o valôr de m e n ⁽¹⁾. O número assim obtido ainda sofre uma correção, de que falaremos mais adiante, devido ao facto de as soluções de amoníaco na água não obedecerem à lei de HENRY.

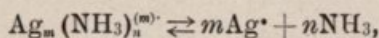
Podemos ainda estabelecer outras relações entre m e n que permitem obter os valôres dêstes coeficientes. Basta para isso conhecer a solubilidade do clorêto de prata no amoníaco em presença quer dum clorêto solúvel qualquer (contanto que não reaja com o NH_3) quer dum sal solúvel de prata.

Vamos tratar de cada um dêstes casos.

O ião complexo imperfeito $\text{Ag}_m(\text{NH}_3)_n$ dissocia-se

⁽¹⁾ Nas soluções concentradas de NH_3 essa correção tem pouca influência sôbre a constância de K .

segundo a equação



sendo a constante dêste equilíbrio definida pela relação

$$k = \frac{[\text{Ag}^\bullet]^m [\text{NH}_3]^n}{[\text{Ag}_m(\text{NH}_3)_n^{(m)\cdot}]}; \quad (d)$$

mas

$$[\text{Ag}_m(\text{NH}_3)_n^{(m)\cdot}] = \alpha \frac{C}{m}$$

desprezando a concentração, sempre muito pequena, dos iões Ag^\bullet que existem livres na solução. Portanto temos, fazendo $k_1 = \frac{k}{m}$,

$$k_1 = \frac{[\text{Ag}^\bullet]^m [\text{NH}_3]^n}{\alpha C}.$$

Mas sendo o clorêto de prata muito pouco solúvel resulta

$$[\text{Ag}^\bullet][\text{Cl}'] = \text{const.}$$

e portanto

$$k_2 = \frac{[\text{NH}_3]^n}{[\text{Cl}']^m \alpha C}$$

ou

$$K = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{Cl}']^{\frac{m}{n}} (\alpha C)^{\frac{1}{n}}} \quad (10)$$

sendo k_2 e K novas constantes.

Conhecendo, pois, a solubilidade do AgCl na amónia

em presença dum clorêto alcalino, podemos também determinar a fórmula do ião complexo resultante. É necessário notar que o factor $[Cl']$ da fórmula (10) compõe-se de duas parcelas: uma relativa aos iões Cl do clorêto de prata dissolvido e outra relativa aos iões do clorêto solúvel empregado.

Se se determinar a solubilidade do AgCl na amónia em presença dum outro sal de prata solúvel, v. g., o $AgNO_3$, então, designando por $[Ag]_{tot.}$ a concentração total da prata, temos

$$[Ag_m(NH_3)_n]^{(m)} = \alpha \frac{[Ag]_{tot.}}{m} \quad (1)$$

desprezando a concentração dos iões Ag^* livres. Por outro lado é

$$[Ag^*][Cl'] = \text{const.}$$

e

$$[Cl'] = \alpha C$$

sendo C a quantidade de clorêto de prata dissolvido; portanto, substituindo em (1) temos

$$k = \frac{m [NH_3]^n}{(\alpha C)^m [Ag]_{tot.} \alpha}$$

(1) Na solução existem dois sais, o clorêto e nitrato do ião complexo, e α depende do grau de dissociação desses sais; pode-se porêem tomar para α o valôr do grau de dissociação de qualquer dêles sem cometer êrro apreciável, atendendo a que êsses sais estão ambos fortemente dissociados.

ou fazendo $\sqrt[n]{\frac{k}{m}} = K,$

$$K = \frac{[\text{NH}_3]}{(\alpha C)^{\frac{m}{n}} \alpha [\text{Ag}]_{\text{tot.}}^{\frac{1}{n}}}. \quad (11)$$

Para aplicar êste método, é necessário, como se viu, que o sal cuja solubilidade se determina seja muito pouco solúvel na água; não é êsse, porém, um inconveniente do método, porque é sempre possível, de entre os vários compostos dum elemento, escolher um que satisfaça a essa condição.

O método exige, além disso, que se conheça o grau de dissociação do sal complexo; ora esta constante não está ainda conhecida (excepto no caso de alguns complexos perfeitos) e por isso temos de tomar para α valôres aproximados, fundando-nos nas analogias de propriedades dos complexos com as doutros compostos cujo grau de dissociação é conhecido; por exemplo, no caso dos iões complexos de prata e amoníaco verificou-se que, dentro de certos limites, o complexo predominante na solução tinha a composição $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$; e como as bases complexas dêste tipo são em geral bases fortes e o sal complexo é um sal binário, toma-se para valôr do seu grau de dissociação a média dos valôres respectivos de KCl e NaCl .

Além disso, na dedução das fórmulas (9), (10) e (11) supozemos aplicável a lei da acção da massa à dissociação do sal complexo, o que, como se sabe, só se

póde em rigôr fazer, no caso de soluções diluídas dos electrólitos fracos.

Por todas estas razões, os valôres de K relativos a uma certa série de experiências não são rigorosamente constantes; mas as variações desta quantidade, quando na fórmula respectiva entram os verdadeiros valôres dos coeficientes m e n são certamente menores que os correspondentes a outros valôres dos mesmos coeficientes.

Método das tensões gazosas.— Êste método só é applicável quando um dos componentes do complexo é volátil; presta-se, pois, ao estudo dos complexos resultantes da união dos iões metálicos com o amoníaco.

O método é simples em teoria, mas bastante delicado na prática, pois envolve a medida de tensões gazosas de soluções, medidas estas que exigem cuidados e técnica especiais quando se deseja um certo grau de precisão.

Consiste essencialmente no seguinte: supondo que se trata do estudo dos complexos resultantes da união de iões metálicos com o amoníaco, mede-se a tensão parcial dêste gaz numa solução aquosa de concentração conhecida; em seguida dissolve-se nessa solução um pêso conhecido dum sal metálico e mede-se novamente a tensão parcial do amoníaco; supondo que no intervalo de tensão correspondente às duas soluções o gaz obedece à lei de HENRY calcula-se o número de moléculas de NH_3 que se uniram ao ião metálico em função do abaixamento da tensão, supondo que êsse abaixa-

mento é devido exclusivamente à parte do amoníaco que se combinou com o metal.

Em alguns casos a variação de tensão não chega a 1^{mm} de mercúrio; nestas condições compreende-se qual o grau de rigor que se deve exigir em medidas desta natureza.

W. GAUS (1) imaginou um processo muito engenhoso e ao mesmo tempo muito preciso para a medida das tensões do amoníaco; mais tarde J. LOCKE (2) modificou-o ligeiramente para o estudo das soluções amoniacais do sulfato de cobre.

O método de GAUS consiste em fazer passar pela solução amoniacal, cuja tensão se pretende medir, um volume conhecido de um gaz inerte, v. g. de gaz tonante, de modo a saturá-lo de amoníaco; para êsse fim, o gaz tonante, que se produz num voltâmetro com eléctrodos de níquel, em cujo circuito está intercalado um voltâmetro de cobre, passa por uma espiral de vidro no interior dum vaso também de vidro; êste vaso e a espiral estão cheios da solução amoniacal a estudar e tudo está dispôsto de forma que cada bôlha gazosa leve alguns segundos a atravessar a espiral para que o gaz se sature de amoníaco. Para contraprova o gaz passa, em seguida, por outra espiral contendo a mesma

(1) W. GAUS, *Ueber den Einfluss von Neutralsalzen auf die Tension des Ammoniaks aus Wässeriger Lösung*, *Zeit. anorg. Chem.* 25, 236 (1900).

(2) J. LOCKE, *The action of ammonia upon copper sulphate solutions*, *Ann. Chem. Journ.* 31, 268 (1904).

solução amoniacal: se a saturação se realizou na primeira, o título da segunda solução não deve variar.

Em seguida, o gaz tonante passa por um vaso de condutibilidade contendo um volume conhecido de uma solução de ácido clorídrico de título igualmente conhecido; esta solução absorve o amoníaco e do abaixamento da sua condutibilidade é fácil saber-se a quantidade de NH_4Cl formado e portanto o volume de amoníaco absorvido.

O volume de gaz tonante que passou no aparelho é dado por meio do voltâmetro de cobre. Conhecendo este volume, o volume de amoníaco absorvido pelo ácido clorídrico e a pressão dos gazes, que é igual à pressão atmosférica corrigida das diferenças de nível dos líquidos no aparelho, a tensão parcial f do amoníaco na sua solução aquosa é dada pela fórmula

$$f = \frac{V_{\text{NH}_3}}{V_{\text{tot.}}} \cdot H$$

onde V_{NH_3} representa o volume do amoníaco, $V_{\text{tot.}}$ o volume total do gaz, isto é, a soma dos volumes do gaz tonante, vapôr de água e amoníaco, e H a tensão desta mistura gazosa.

Aplicando este método, GAUS mediu as tensões parciais de algumas soluções aquosas de amoníaco e as variações de tensão das mesmas soluções produzidas pela dissolução de alguns sais metálicos. Estudou assim a influência dos iões K^+ , Na^+ , Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} , Mg^{++} , Ag^+ , Cu^+ , Cu^{++} , Zn^{++} e Cd^{++} sôbre a tensão parcial do amoníaco

nas suas soluções aquosas, e das suas medidas podemos tirar algumas conclusões sôbre a composição dos complexos amóniometálicos. Infelizmente, o campo das suas observações foi muito restrito, pois apenas se limitou, para a maior parte dos iões estudados, a medir a tensão de duas soluções normais de NH_3 com diferentes concentrações dêsses iões.

Como dissemos já, J. LOCKE fez algumas modificações ao método de GAUS, sôbretudo ao vaso em que o gaz tonante atravessa a solução de amoníaco, com o fim de assegurar uma melhor saturação dêste gaz pelo NH_3 . As determinações de LOCKE referem-se exclusivamente aos complexos do cobre; noutro capítulo referir-nos hemos a elas.

Método de repartição. — Êste método é mais geral que o anterior. Funda-se no seguinte princípio: quando uma substância se dissolve em dois líquidos não miscíveis nos quais tem o mesmo pêso molecular, e se agita uma certa quantidade dessa substância com êsses dissolventes, a relação das concentrações das duas soluções é constante, isto é

$$\frac{c'}{c''} = K$$

onde c' e c'' representam as concentrações das duas soluções e K uma constante, a que chamaremos *constante de repartição* (¹).

(¹) Se o pêso molecular do soluto nos dois dissolventes é

Podemos aplicar este princípio à determinação da composição dos complexos.

Com efeito, sejam A e B dois dissolventes não miscíveis, e suponhamos que um dos componentes que dá origem ao complexo é solúvel apenas no dissolvente A e o outro componente é solúvel nos dois (1). Sejam: c a concentração total do primeiro componente em A, c' a concentração total do segundo no mesmo dissolvente, c'' a sua concentração em B, e K a constante de repartição; deve notar-se que c' representa a concentração total do segundo componente no dissolvente A como se o primeiro lá não existisse; uma parte x desse componente, entrando para a molécula do complexo, deixa de existir livre, de sorte que a seguinte relação deve ser verificada

$$\frac{c' - x}{c''} = K$$

e por meio desta igualdade podemos calcular x . Supondo que as concentrações estão referidas a moléculas dos dois componentes, a composição do complexo será

diferente, então a constante de repartição é dada pela relação

$$\frac{c'^{n''}}{c''^{n'}} = K$$

representando respectivamente por m , $m \times n'$ e $m \times n''$ o peso molecular da substância no estado gasoso e nos dois dissolventes.

(1) Por *solubilidade do componente iónico* deve entender-se *solubilidade do sal* de que esse componente é um dos iões.

representada por $\alpha_c \beta_x$ designando α o pêsso molecular do primeiro componente e β o do segundo.

Nêste método há várias causas de êrro; em primeiro lugar, os dois dissolventes nunca são rigorosamente insolúveis um no outro; em segundo lugar, o componente do complexo que nós supozemos solúvel só num dos dissolventes nunca é completamente insolúvel no outro, e essa solubilidade, por menor que seja, tem uma influência mais ou menos pronunciada sôbre o valôr de K , resultando daí que o valôr desta quantidade varia pela adição dêsse componente.

Ainda assim, em certos casos, um estudo detalhado da questão permite estabelecer correcções que atenuam, até certo ponto, essas causas de êrro.

Este método foi aplicado por SHERRILL ⁽¹⁾ ao estudo dos complexos do mercúrio com os halogénios e por DAWSON e McCRAE ⁽²⁾ ao estudo dos complexos do cobre.

Método crioscópico.— O método crioscópico (e os métodos que com êle se relacionam) também tem sido empregado, em certos casos, para a determinação da composição de alguns complexos.

Se num líquido qualquer se dissolvem duas substâncias quaisquer que não reajam quimicamente entre si, o abaixamento de ponto de congelação da solução é a

(1) *Zeit. phys. chem.* 43, 705 (1903).

(2) *Journ. Chem. Soc.* (London) 77, 1239 (1900); 79, 1072 (1901) e 89-90, 1666 (1906).

sôma dos abaixamentos dos pontos de congelação que cada uma das substâncias produziria se cada uma existisse só no mesmo volume de dissolvente. Mas se essas duas substâncias reagem entre si dando origem a um complexo, o número de moléculas resultantes é inferior à sôma do número de moléculas das substâncias reagentes; e nestas condições o abaixamento do ponto de congelação é inferior à sôma dos abaixamentos dos pontos de congelação das soluções dessas duas substâncias. A determinação do ponto de congelação da solução permite, em alguns casos, tirar conclusões acerca da composição dos complexos.

Assim, a experiência mostra que, a adição de duas moléculas de amoníaco a litro duma solução normal de nitrato de prata, não faz variar o seu ponto de congelação. Conclue-se, pois, que o número de moléculas e iões não variou na solução; é, pois, de presumir que se forme o compôsto $\text{AgNO}_3, 2\text{NH}_3 = \text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$.

Todavia os factos não se passam com a simplicidade que descrevemos porque quási nunca o complexo tem um grau de dissociação igual ao dos seus componentes; de modo que, v. g. no caso anterior, o ponto de congelação da solução normal de AgNO_3 é ligeiramente diferente do da solução normal do compôsto $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$. Empregando, porém, soluções suficientemente diluídas, a diferença no grau de dissociação não se torna muito sensível.

REYCHLER (¹) estudou por êste processo os complexos

(¹) *Bull. Soc. Chim.*, (3) 13, 386 (1895).

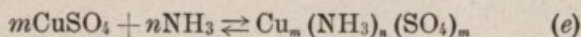
amoniacaes do cobre e da prata. SHERRILL (1) empregou-o no estudo dos complexos de mercúrio com os halogénios.

Quási sempre, êste método se emprega para confirmar os resultados fornecidos por outros métodos.

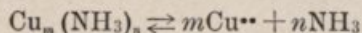
Método electrométrico. — Êste método funda-se na teoria de NERNST exposta no capítulo I; applica-se exclusivamente aos complexos imperfeitos.

Para facilitar a descrição dêste método, vamos expô-lo num caso determinado, que foi por nós estudado: é o caso dos complexos amoniacaes do cobre. Aqui apenas exporemos os princípios em que o método se baseia. Os resultados da experiência apresentá-los hemos no capítulo seguinte.

Os sais complexos de cobre e amoníaco formam-se segundo a reacção



e o problema consiste em determinar os valôres de m e n . Se o ião complexo é imperfeito, dissocia-se segundo a equação



e portanto

$$k = \frac{[\text{Cu}^{++}]^m [\text{NH}_3]^n}{[\text{Cu}_m(\text{NH}_3)_n]} \quad (f)$$

Mas se α designa o grau de dissociação do sal com-

(1) *Loc. cit.*

plexo $\text{Cu}_m(\text{NH}_3)_n(\text{SO}_4)_m$ e C a concentração total do cobre, é fácil vêr-se que

$$\frac{C\alpha}{m} = [\text{Cu}_m(\text{NH}_3)_n]$$

e portanto substituindo em (f)

$$k_1 C\alpha = [\text{Cu}^{**}]^m [\text{NH}_3]^n$$

ou ainda

$$K. (C.\alpha)^{\frac{1}{m}} = [\text{Cu}^{**}] [\text{NH}_3]^{\frac{n}{m}} \quad (g)$$

Construamos um elemento de concentração com eléctrodos de cobre e soluções amoniacais de CuSO_4 diversamente concentradas; seja π a fôrça electromotriz dêsse elemento.

Designando por $[\text{Cu}^{**}]_{(1)}$ e $[\text{Cu}^{**}]_{(2)}$ as concentrações dos iões metálicos nas duas soluções, temos, segundo a fórmula de NERNST

$$\pi = \gamma \cdot \log \frac{[\text{Cu}^{**}]_{(1)}}{[\text{Cu}^{**}]_{(2)}} \quad (h)$$

representando γ uma constante. Mas de (g) resulta

$$K. (C_{(1)} \cdot \alpha_{(1)})^{\frac{1}{m}} = [\text{Cu}^{**}]_{(1)} [\text{NH}_3]_{(1)}^{\frac{n}{m}}$$

$$K. (C_{(2)} \cdot \alpha_{(2)})^{\frac{1}{m}} = [\text{Cu}^{**}]_{(2)} [\text{NH}_3]_{(2)}^{\frac{n}{m}}$$

referindo-se, como acima, os índices a cada uma das soluções do elemento de concentração. Das duas igual-

dades anteriores tira-se

$$\frac{[\text{Cu}^{++}]_{(1)}}{[\text{Cu}^{++}]_{(2)}} = \left(\frac{C_{(1)} \cdot \alpha_{(1)}}{C_{(2)} \cdot \alpha_{(2)}} \right)^{\frac{1}{m}} \cdot \left(\frac{[\text{NH}_3]_{(2)}}{[\text{NH}_3]_{(1)}} \right)^{\frac{n}{m}}$$

e substituindo em (h)

$$\pi = \frac{\gamma}{m} \left(\log \frac{C_{(1)} \alpha_{(1)}}{C_{(2)} \alpha_{(2)}} + n \log \frac{[\text{NH}_3]_{(2)}}{[\text{NH}_3]_{(1)}} \right) \quad (12)$$

Esta equação fornece-nos uma relação entre m e n ; construindo outro elemento de concentração obtemos outra relação semelhante que, com a primeira, nos permite determinar m e n .

Em geral faz-se uma série de experiências que fornecem outras tantas equações e determinam-se então os valores mais prováveis de m e n pelo método dos menores quadrados.

Todavia, pode simplificar-se bastante a resolução do problema por meio dum artifício.

Se fizermos $C_{(1)} = C_{(2)}$, isto é, se fizermos uma primeira série de experiências empregando elementos de concentração com as duas soluções igualmente concentradas em sal de cobre e contendo quantidades diversas de NH_3 , resulta da fórmula (12)

$$\pi = \gamma \cdot \frac{n}{m} \log \frac{[\text{NH}_3]_{(2)}}{[\text{NH}_3]_{(1)}} \quad (13)$$

equação que permite conhecer o valôr da relação $\frac{n}{m}$.

Se, numa segunda série de experiências, empregar-

mos soluções igualmente concentradas em NH_3 e contendo quantidades diferentes de sal de cobre, temos

$$\pi = \frac{\bar{Y}}{m} \log \frac{C_{(1)} \alpha_{(1)}}{C_{(2)} \alpha_{(2)}} \quad (14)$$

equação que nos permite conhecer m .

É necessário, porém, notar que nesta fórmula entram os valores $\alpha_{(1)}$ e $\alpha_{(2)}$, do grau de dissociação do sal complexo, correspondente a várias concentrações. Esses valores não são conhecidos; mas podemos determiná-los com uma certa aproximação, como já dissémos; e, como na fórmula entra apenas o log da relação $\frac{\alpha_{(1)}}{\alpha_{(2)}}$, um pequeno erro nos valores de α não tem uma grande influência no valor de m .

CAPITULO VI

Composição das soluções amoniacaes dos sais de cobre

Estado actual da questão. — Sabe-se que a adição de amónia à solução dum sal cúprico dá origem a um precipitado azulado que se dissolve num excesso de amónia, resultando um líquido intensamente côrado de azul. Essa côr é devida à formação dum ião complexo de cobre e amoníaco, cujos sais são muito solúveis.

Vários observadores teem procurado determinar a composição dêsse ião, mas até hoje os resultados a que se tem chegado não são concordantes; o que se sabe é que das soluções amoniacaes dos sais cúpricos se podem fazer cristalizar os sais correspondentes ao ião $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+}$.

Vamos, em duas palavras, expôr o estado da questão, fazendo um resumo dos trabalhos mais importantes já feitos.

REYCHLER⁽¹⁾ reconheceu que a adição de 4 moléculas de amoníaco a uma solução contendo uma mo-

(¹) *Bull. Soc. Chim.* (3), 13, 387 (1895).

lécua de nitrato ou sulfato cúprico tinha uma influência praticamente nula sobre o ponto de congelação da solução. De acôrdo com êste resultado, REYCHLER atribue aos sais dissolvidos a composição representada pelas fórmulas $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 4\text{NH}_3$ e $\text{CuSO}_4, 4\text{NH}_3$.

KONOVALOFF ⁽¹⁾ mediu o abaixamento da tensão das soluções aquosas de amoníaco produzido pela adição de sulfato de cobre, e dos resultados das suas experiências concluiu que, com cada molécula de sulfato de cobre, estão combinadas 3,4 a 4,04 moléculas de amoníaco, segundo a percentagem do sal de cobre. As suas experiências foram feitas à temperatura de 60°, empregando soluções muito diluídas de sulfato cúprico em presença dum grande excesso de amónia.

GAUS ⁽²⁾ mediu também a tensão das soluções amoniacais de sulfato de cobre, empregando um engenhoso método a que já nos referimos; infelizmente apenas determinou o abaixamento da tensão produzido numa solução normal de amoníaco pela adição de duas quantidades diferentes de sulfato de cobre. Os dados numéricos apresentados por GAUS são:

Tensão da solução de $\text{NH}_3^{\text{N}/1}$	13 ^{mm} ,45
Tensão da sol. de $\text{NH}_3^{\text{N}/1} + \text{CuSO}_4$ 0,0491 N...	10 ^{mm} ,96
Tensão da sol. de $\text{NH}_3^{\text{N}/1} + \text{CuSO}_4$ 0,0982 N...	8 ^{mm} ,43.

Com êstes números podemos vêr qual será a composição provável do complexo formado. Com efeito,

⁽¹⁾ *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* 31, 910 (1899).

⁽²⁾ *Zeit. anorg. chem.* 25, 236 (1900).

supondo que as soluções de amoníaco obedecem à lei de HENRY (1), o número de moléculas de amoníaco combinadas com uma molécula de sulfato de cobre, em cada uma das experiências, é dado, respectivamente, pelas relações

$$\frac{0,0491}{\frac{13,45 - 10,96}{13,45}} = \frac{1}{x} \quad x = 3,77$$

$$\frac{0,0982}{\frac{13,45 - 8,43}{13,45}} = \frac{1}{x} \quad x = 3,80$$

Há pois concordância nos dois resultados; não podemos, porém, depositar grande confiança neles, devido ao número muito limitado de observações.

DAWSON e McCRAE (2) estudaram também as soluções amoniacaes dos sais de cobre; o método adoptado por estes observadores foi o método de repartição, e os dissolventes empregados a água e o clorofórmio. Agitando uma solução aquosa de amoníaco e de sal de cobre com clorofórmio, o álcali reparte-se entre os dois dissolventes, ao passo que os compostos de cobre apenas se dissolvem na água. Conhecendo a concentração do

(1) Rígorosamente, nota-se um pequeno desvio que se pode desprezar numa primeira aproximação.

(2) *Journ. of Chem. Soc. Trans.* 77, 1239 (1900); 79, 1072 (1901).

amoníaco no clorofórmio e a sua constante de repartição entre êste dissolvente e a água — o que foi determinado préviamente — DAWSON e McCRAE calcularam, pela fórmula que já indicamos, a quantidade de amoníaco que se combinou com o sal de cobre para dar origem ao complexo. Por êste meio acharam que a razão entre o número de moléculas de amoníaco e de sulfato de cobre combinados variava entre 3,14 e 3,96, aumentando esta relação, para uma dada concentração do sal de cobre, com a concentração do amoníaco livre. Interpretando êstes resultados, concluem aqueles auctores que numa solução amoniacal dum sal de cobre existem três catiões: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{++}$ e Cu^{++} sendo $n < 4$ e provavelmente igual a 2.

O método de investigação não é, porém, rigoroso, segundo os próprios auctores confessam, porquanto não só o clorofórmio e a água não são completamente imiscíveis (1), mas também a dissolução do amoníaco nos dois dissolventes modifica a sua solubilidade recíproca.

LOCKE e FORSALL (2) estudaram igualmente esta questão, mostrando primeiramente que as conclusões de DAWSON e McCRAE não estão de acôrdo com os resultados numéricos das suas experiências. Para o estudo da composição do complexo adoptaram o método das tensões gazosas de GAUS, ligeiramente modificado, como já dissemos. Aplicando directamente êste método,

(1) *Ber. des Deut. Chem. Gesel.*, 31, 2669 (1898).

(2) *Amer. Chem. Journ.*, 31, 268 (1904).

LOCKE reconheceu que, no complexo, a proporção do amoníaco para o sal de cobre era inferior a 4 e muito próximo de 3,5, o que levaria a concluir que o ião complexo tinha a fórmula $\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_7^{**}$; o auctor inclina-se porém a que esse ião tenha a fórmula $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{**}$, atribuindo as diferenças que notou entre os números obtidos pela experiência e os que correspondem a esta fórmula ao facto do amoníaco ser menos solúvel nas soluções amoniacais dos sais de cobre do que na água; e introduzindo nos cálculos uma correcção devida a essa diferença de solubilidade, correcção que LOCKE determina por meio da fórmula de JAHN, os valores numéricos obtidos conduzem a admitir efectivamente para o ião complexo a fórmula $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{**}$. O mesmo observador reconheceu, além disso, que, quando a concentração do amoníaco é superior à normal, parte do cobre — cerca de 3% — fórma um ião complexo mais rico em amoníaco, talvez o ião $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{**}$ ou $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{**}$.

Posteriormente a êstes trabalhos, DAWSON publicou uma segunda memória ⁽¹⁾ em que expõe os resultados de novas experiências sôbre a composição do complexo de cobre-amoníaco. O método que adoptou foi ainda o de repartição, mas aplicado de modo a evitar as causas d'êrro que lhe são inerentes. Nesse artigo, o auctor começa por contestar as opiniões de LOCKE e a legitimidade da aplicação da fórmula de JAHN. Em seguida procura eliminar dos resultados numéricos das suas

⁽¹⁾ *Journ. of Chem. Soc. Trans.*, 89, 90, 1666 (1906).

experiências a influência provável do sal de cobre sobre a solubilidade do amoníaco na água e clorofórmio estudando a maneira como se distribue o álcali entre os dois solventes, em presença do sulfato de sódio. Com esta modificação, reconhece DAWSON que o ião complexo tem a composição representada pela fórmula $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ apenas nas soluções cúpricas muito concentradas ou ricas em amónia; mas por diluição esse ião dissocia-se, originando iões mais pobres em amoníaco, terminando por se precipitar o hidróxido de cobre.

Para confirmar a sua maneira de vêr, DAWSON preparou soluções aquosas do sal $\text{CuSO}_4, 4\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ e, agitando-as com clorofórmio, reconheceu a existência nessas soluções de amoníaco livre.

Desta breve notícia, vê-se que, de todos os trabalhos feitos sobre o assunto que estamos tratando, apenas os de DAWSON e McCRAE por um lado e os de LOCKE e FORSALL por outro, profundaram a questão, e pelo número de observações feitas são os únicos de que se poderia tirar uma conclusão segura. Os métodos empregados não conduziram, porém, a resultados absolutamente concordantes, e por isso propuzemo-nos vêr se, pela aplicação doutro método, conseguíamos chegar a uma conclusão definitiva. O método que preferimos foi o método electrométrico. Já BORNSDORFF tentou applicá-lo⁽¹⁾ ao estudo de complexos amoniacaes do cobre mas não chegou a conclusão alguma porque não lhe foi possível obter eléctrodos de cobre constantes.

(1) *Zeit. anorg. chem.* 41, 132 (1904).

Preparação do eléctrodo de cobre.— Escolhendo o método electrométrico, propuzemo-nos resolver em primeiro lugar êste problema: obter uma disposição tal que a diferença de potencial existente entre uma solução de sal cúprico e o cobre fôsse constante devendo além disso o eléctrodo assim formado poder reproduzir-se fácilmente, de modo que as diferenças de potencial obtidas sejam comparáveis.

A experiência mostra que entre uma lâmina de cobre, embora muito bem limpa, e uma solução dum sal cúprico existe uma diferença de potencial que varia rápidamente. Atribuimos essa variação a duas causas: à redução parcial do sal cúprico a sal cuproso junto do metal, e à dissolução de algum óxido de cobre que se forma à superfície da lâmina quer na parte mergulhada na solução quer principalmente na parte em contacto com o ar junto da superfície da solução (1).

Para evitar êstes inconvenientes, tentamos a substituição do cobre pelo seu amálgama; para o preparar, socorremo-nos do processo geral que consiste em fazer a electrólise da solução dum sal de cobre com cátodo de mercúrio e ánodo de cobre. Mas a diferença de potencial entre o amálgama dêsse metal e uma so-

(1) NEUMANN mediu algumas diferenças de potencial entre uma lâmina de cobre e soluções de sulfato de cobre [*V. Zeit. Phys. Chem.* 14, 211 (1894)] empregando para êste fim lâminas sôbre as quais fazia um depósito de cobre por via electrolítica. Ensaíamos essa disposição, mas os resultados não foram satisfatórios.

lução dum dos seus sais é, como já vimos, função da concentração dêsse amálgama; e, só quando o amálgama é muito concentrado, a diferença de potencial é praticamente independente da concentração do metal, e igual à que existe entre o mesmo metal puro e a solução. Nestas condições, era necessário empregar um amálgama muito concentrado; ora, o método electro-lítico era muito moroso e não se prestava ao fim que tínhamos em vista.

Depois de várias tentativas conseguimos descobrir um processo rápido para preparar o amálgama de cobre da concentração desejada. Consiste em obter primeiramente o cobre muito dividido; para isso prepara-se uma solução de sulfato de cobre ligeiramente acidulada e agita-se com zinco (ou outro metal que desloque o cobre). Quando o líquido ficar descòrado, acidula-se com ácido clorídrico ou sulfúrico até não se notar efervescência, agitando-se fortemente de vez em quando; em seguida lava-se repetidas vezes com o ácido clorídrico ou sulfúrico diluído até que as águas de lavagem não apresentem as reacções dos sais de zinco.

Conseguido isto, lava-se rapidamente o depósito metálico com bastante água destilada e fervida recentemente, para evitar que algum oxigénio dissolvido oxide o metal, e seca-se rapidamente sòbre papel de filtro.

Pondo o cobre assim obtido em contacto com o mercúrio a união dos dois elementos dá-se rapidamente, conseguindo-se assim, se se desejar, o amálgama cris-

talizado : bastará para isso empregar o cobre em quantidade suficiente (1).

Nas experiências em que nos servimos do amálgama de cobre como eléctrodo, preparamos o amálgama cristalizado e diluímo-lo numa pequena porção de mer-

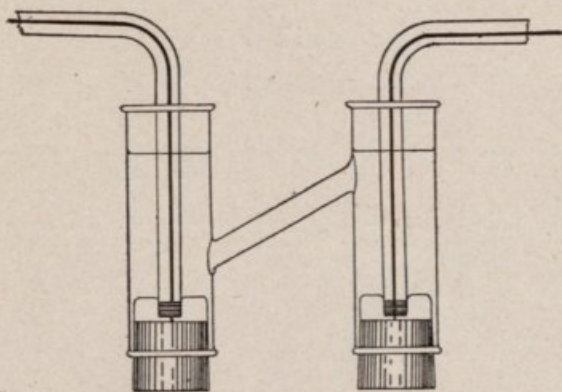


Fig. 3

cúrio, apenas o suficiente para que a massa adquirisse uma certa fluidêz. Depois de bem sêco sôbre papel de filtro, o amálgama era colocado no fundo de tubos apropriados (figs. 3 e 4), e sôbre êle a solução cúprica; a ligação do amálgama ao circuito exterior era estabelecida por meio de uma pequena ponta de platina

(1) Por vezes, sobretudo se o cobre já está coberto duma camada de óxido, a união dos dois metais não se dá, mas uma gôta duma solução muito diluída de ácido clorídrico ou sulfúrico basta para determinar a união.

ligada a um fio de cobre, isolado do líquido por meio de um tubo de vidro.

A experiência mostrou-nos que a diferença de potencial entre o amálgama e a solução cúprica era perfeitamente definida e invariável durante bastante tempo.

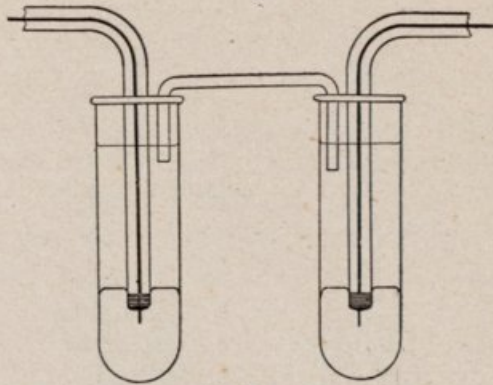


Fig. 4

Mas reconhecemos em breve que a disposição empregada não era prática, porque, para se obterem resultados concordantes, o amálgama devia ser preparado na ocasião do emprego, e além disso, cada medida exigia novo amálgama.

Resolvemos então substituí-lo por uma lâmina de cobre amalgamada; como porém o amálgama, oxidando-se facilmente ao ar junto da superfície do líquido, dava em resultado que, sobretudo em soluções amoniacais, o óxido de cobre se dissolvia, fazendo variar a concentração dos iões Cu^{++} , e, portanto, a diferença de potencial entre o metal e a solução, pro-