

Sala 5  
Gab. —  
Est. 56  
Tab. 19  
N.º 44

Sala 5  
Gab. -  
Est. 56  
Tab. 19  
N.º 44

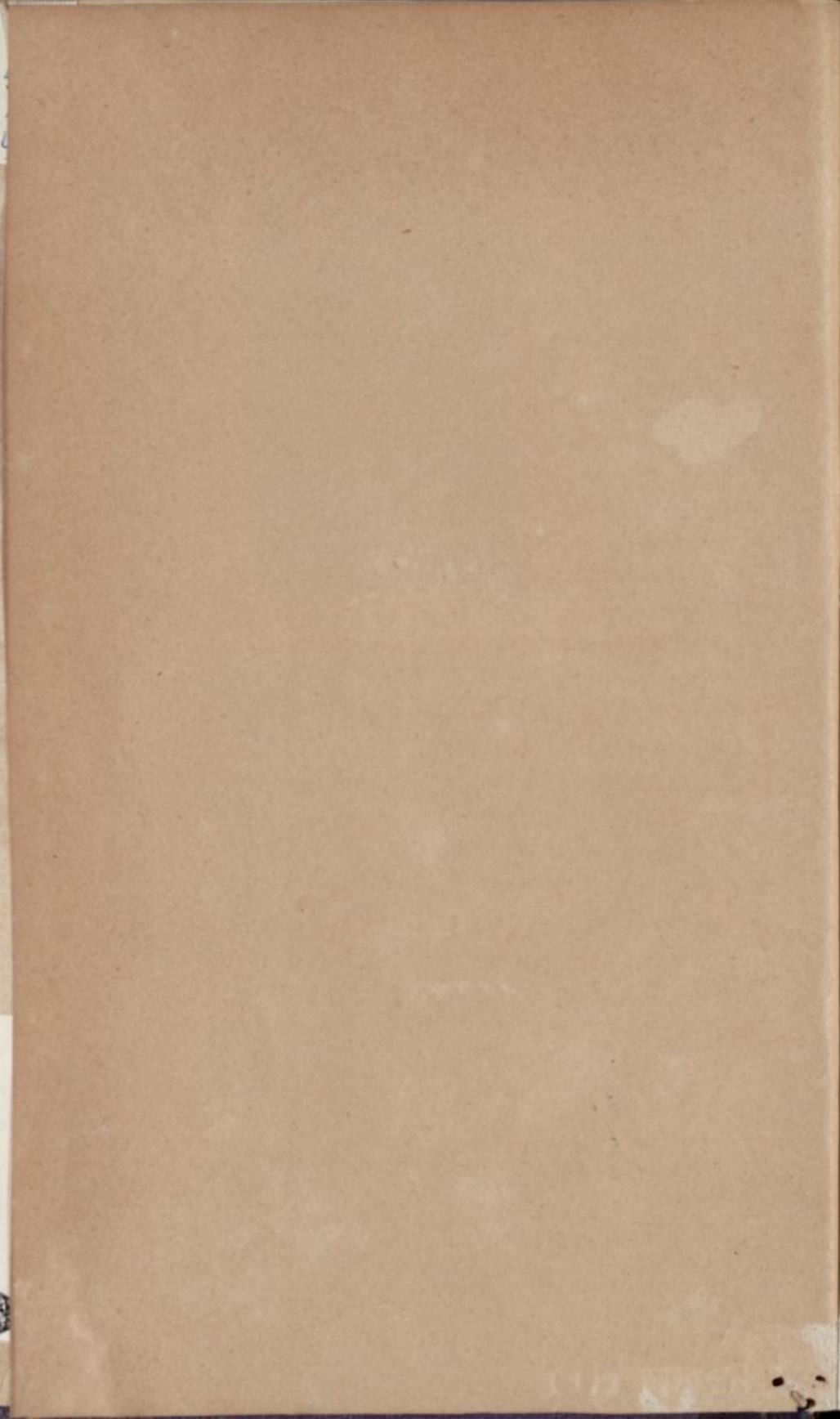


UNIVERSIDADE DE COIMBRA  
Biblioteca Geral



1301500225

b24479172



ENSAIOS

PART. II

THEORIAS DA ELECTROLYSE

DE J. J. VAN DER POL

ENSAIOS

SOBRE AS

THEORIAS DA ELECTROLYSE

ENSAYOS

1842

THEORIAS DE ELECTROLYSE

# ENSAIOS

SOBRE AS

## THEORIAS DA ELECTROLYSE

EM HARMONIA COM O ESTADO ACTUAL DA CHIMICA

POR

A. J. Gonçalves Guimarães

DOUTOR EM PHILOSOPHIA E SOCIO EFFECTIVO  
DO INSTITUTO DE COIMBRA



COIMBRA

IMPRESA DA UNIVERSIDADE  
1876

ENSAYOS

SOBRE AS

THEORIAS DA ELECTROLYSE

EM HARMONIA COM O ESTADO ACTUAL DA QUIMICA

POE

A. J. Gonçalves Guimarães

DOCTOR EN PHILOSOFIA E MEDICINA  
DO INSTITUTO DE QUIMICA



COIMBRA  
IMPRENSA DA UNIVERSIDADE  
1876

# DISSERTAÇÃO DE CONCURSO

APRESENTADA Á

**FACULDADE DE PHILOSOPHIA**

DA

**UNIVERSIDADE DE COIMBRA**

DISSERTAÇÃO DE CONCURSO

APRESENTADA À

FACULDADE DE PHILOSOFIA

DA

UNIVERSIDADE DE COIMBRA

## PRELIMINARES

Quando ligamos os pólos de um electromotor por meio de um ou mais corpos conductores, estabelece-se immediatamente uma corrente electrica. A *força viva* posta em acção communica-se de molecula a molecula em toda a extensão do circuito, e dá assim lugar a dois trabalhos simultaneos, um exterior e outro interior. Qualquer de elles póde ser de diversas ordens; nós vamos occupar-nos especialmente do primeiro, quando este se emprega em operar phenomenos chimicos.

Não querendo por fórma alguma tornar obscuro o nosso pensamento em nenhuma das considerações e raciocinios que hão de seguir-se, conservaremos, sempre que nos for possivel, as expressões classicas adoptadas ainda nos tratados de electricidade, embora estejamos convencidos de que muitas dellas correspondem a velhas theorias, hoje banidas da sciencia.

Ha todavia uma ordem de modificações que não deixaremos de introduzir logo desde o começo, e vem a ser :

substituir a antiga notação por equivalentes pela notação atomica, muito mais completa e muito mais philosophica do que a primeira. Nem vemos motivo que justifique a insistencia dos physicos em adoptarem uma notação *chimica* que desapareceu já dos livros modernos de *chimica*. Daqui resultarão, sem duvida, algumas modificações nos enunciados; mas nós teremos o cuidado de as tornar sempre bem intelligiveis.

Ainda outra advertencia. Deve notar-se que não é um trabalho pratico, mas sim um trabalho theorico, o que ora apresentamos á critica sensata do leitor. Sirva, pois, esta declaração de resposta áquelles que queriam encontrar aqui a noticia de novas experiencias. Muito é já o que os physicos têm observado e descoberto no campo da electro-chimica; porisso, ligando os cabedaes adquiridos por meio de principios em harmonia com a sciencia moderna, cremos que não daremos á luz uma obra de todo o ponto inutil.

Posto isto, e sem entrarmos em maiores considerações previas sobre o assumpto, passemos ao exame dos phenomenos electrolyticos, começando pelos compostos binarios cuja molecula é a mais simples.

## CAPITULO PRIMEIRO

O phenomeno da electrolyse consiste essencialmente em uma analyse operada pela electricidade; mas, para ella se poder effectuar, é mister que a corrente se possa propagar atravez do corpo que se quer decompor, e que as moleculas de este gosem de uma perfeita mobilidade. Realizadas estas condições, a decomposição começa a operar-se, a molecula scinde-se completamente em duas partes, e cada uma destas se encaminha, durante a experiencia, para a proximidade de um dos electrodos. (1) Assim, e antes de entrarmos em mais especulações, cumpre-nos indagar agora quaes são as circumstancias principaes que influem ou podem influir na electrolyse, qual a natureza dos radicaes que se separam em cada caso, e qual o electrodo correspondente a cada um.

---

(1) Electrodos são os pontos por onde a corrente entra e sahe do corpo que se quer decompor; o ponto ou serie de pontos por onde a corrente entra fórman o electrodo positivo; os pontos por onde sahe constituem o electrodo negativo.

**Circumstancias que influem na electrolyse. —**

Sendo a electrolyse um facto de ordem mixta, onde entra a electricidade e onde se operam acções chimicas, é evidente que nella devem influir todas as causas modificadoras dos phenomenos chimicos, bem como todas as variaveis que entram em funcção na corrente electrica. Assim a affinidade das substancias mixturadas com o electroyto (1) para as substancias que elle contém, a propria natureza dos electrodos, podem não só accelerar ou retardar a decomposição, mas alterar completamente a natureza dos productos obtidos. Um elemento de Wollaston, incapaz de decompor a agua acidulada, decompõe-na facilmente, quando ao conteúdo do voltmetro se ajunta uma pequena quantidade de um metalloide monoatomico. Neste caso o metalloide provoca uma *acção secundaria* com os elementos da agua. Outras vezes o corpo adicional, reagindo sobre o electrolyto, dá logar a compostos em que entram os mesmos elementos e que são mais facilmente electrolysaveis; outras, finalmente, póde servir para realisar certos compostos intermediarios antes da decomposição completa, como acontece em muitas reacções chimicas em que não se faz intervir a electricidade.

Quanto á corrente electrica propriamente dita, deve-se proceder de modo que o electrolyto offereça pouca resistencia, para que o effeito util seja o maior possivel. Além de isto, convém evitar com todo o cuidado os phenomenos

(1) Substancia sobre que actúa a corrente.

de *tensão*, havendo uma neutralisação prompta e facil de cada uma das electricidades (+ e —); aliás os *íões*, <sup>(1)</sup> tendendo a attrahir-se, ficariam ordinariamente mixturados.

As descargas luminosas, quer sejam originadas pelas pilhas quer pelas machinas, podem, é verdade, produzir a decomposição dos corpos; mas, como a faisca é um phenomeno de *tensão*, os elementos conservam-se mixturados. Para evitar este inconveniente, o unico meio consiste em evitar os excessos de *tensão*. Foi de este modo que Armstrong poude obter a separação dos elementos da agua, decompondo esta em um voltmetro cujos electrodos communicavam, um com a caldeira da sua machina hydro-electrica, e o outro com a terra.

Fundados nestes principios, parece que deveriamos sempre dar uma grande superficie aos electrodos, e, neste caso, os que tivessem a fórma de lamina seriam preferiveis; mas os factos parecem contrariar esta conclusão. Wollaston, querendo decompor a agua por meio de fracas descargas, teve de fazer chegar a electricidade por fios de ouro muito finos envolvidos até á extremidade em pequenos tubos de vidro. Ha todavia uma consideração deante da qual desaparece logo esta contradicção apparente. Com effeito, quando a corrente é pouco energica e os electrodos têm

---

(1) O sr. Faraday deu o nome de *ião* a cada um dos dois radicaes em que se divide a molecula.

uma grande superficie, como o movimento electrico se communica simultaneamente a grande numero de moleculas, cada uma dellas recebe uma pequena quantidade de *força viva*, e esta pôde ser insufficiente para operar a decomposição; daqui a necessidade de diminuir a superficie dos electrodos, todas as vezes que a corrente for fraca. É o caso da experiencia de Wollaston.

Osr. Masson, decompondo a agua por meio de uma machina electrica e tomando para electrodos um conductor terminado em ponta e outro terminado por uma esphera de platina de um a dois millimetros de diametro, viu a ponta, luminosa, tornar-se a séde de uma decomposição abundante, ao passo que sobre a esphera o desenvolvimento mal se tornava sensivel. Eis ainda confirmado o que deixamos dito ácerca da experiencia de Wollaston.

Supponhamos, pois, o voltmetro e o circuito convenientemente preparados, e vejamos os resultados da electrolyse nas principaes cathogorias de compostos que têm sido até hoje ensaiados.

**Chloruretos, bromuretos, ioduretos.** (1)—Para electrolysar uma substancia no estado solido, começa-se ordinariamente por dissolver uma quantidade conveniente dessa substancia; mas não se segue dahi que seja necessaria a presença da agua ou de outro dissolvente para

---

(1) Neste grupo comprehendemos tambem os acidos chlorhydrico, bromhydrico e iodhydrico.

operar toda e qualquer decomposição; o que se pretende é dar a maior liberdade de movimentos ás moleculas do electrolyto, e a prova está em que muitos corpos têm sido e podem ser facilmente decompostos depois de simplesmente fundidos pelo calor. Todavia é provavel que o dissolvente não seja inteiramente extranho á acção electrica.

Os chloruretos, bromuretos, ioduretos, metallicos, assim como os acidos respectivos, são decomponiveis directamente, indo sempre o metal ou o hydrogenio para o electrodo negativo e o outro radical para o electrodo positivo. Na decomposição dos perchloruretos encontram-se muitas vezes no electrodo negativo quantidades variaveis do protochlorureto ou de outros chloruretos de ordem inferior; mas este resultado póde explicar-se muito facilmente, se considerarmos que a decomposição directa nem sempre se faz até aos elementos, ou em virtude das *acções secundarias* que acompanham quasi sempre a acção principal. Haja vista na formação do perchlorureto juncto do electrodo positivo, quando se decompõe um chlorureto de grau inferior; no apparecimento dos alcalis em vez dos metaes respectivos, depois da decomposição dos chloruretos alcalinos em dissolução aquosa; etc.

Agua, oxydos, sulfuretos. — Se introduzirmos em um voltmetro ou outro aparelho apropriado, em vez de chloruretos, bromuretos ou ioduretos, agua acidulada, um oxydo ou um sulfureto, obteremos no electrodo negativo o hydrogenio ou o metal, e no positivo o oxygenio ou o enxofre.

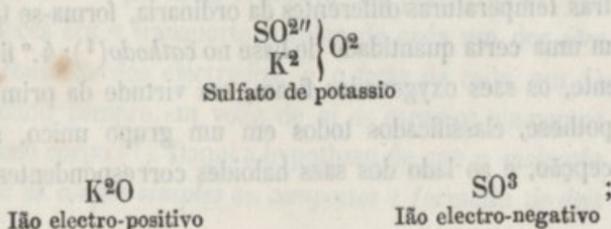
A proposito da agua devemos notar que, no estado de pureza, não é decomposta nem atravessada pela corrente da pilha; mas, lançando-lhe algumas gotas de acido sulfurico a decomposição começa desde logo a manifestar-se. Querem alguns physicos attribuir este facto a que o acido, embora mau conductor, quando isolado, torna a agua melhor conductora, e portanto decomponivel; outros, porém, (e esta opinião parece-nos mais philosophica) admittem que o acido sulfurico representa aqui um papel muito diverso, hydratando-se primeiro, e decompondo-se em seguida o hydrato formado; assim o corpo electrolysado seria não simplesmente a agua  $H^2O$ , mas sim um hydrato da fórmula  $[SH^2O^4 + naq.]$ .

Quanto aos oxydos e sulfuretos, os phenomenos passam-se de um modo muito semelhante ao que dissemos ácerca da electrolyse dos chloruretos, guardadas, já se vê, as differenças correspondentes á diatomicidade do oxygenio e do enxofre.

Em resumo, na electrolyse dos compostos binarios que até aqui temos considerado, quando a decomposição é completa, o metal ou o radical que substitue o hydrogenio do acido correspondente ou, finalmente, este mesmo hydrogenio, apparecem sempre no electrodo negativo, emquanto o oxygenio ou o radical halogenico vão constantemente para o electrodo positivo; quando a decomposição é incompleta, como acontece com alguns compostos da fórmula  $MR^n$ , vae ordinariamente para o electrodo-negativo o *ião* que encerra o metal.

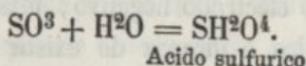
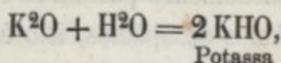
**Saes oxygenados.** (1)—Na electrolyse dos compostos de este grupo os phenomenos passam-se como na dos saes haloides, de que já nos occupámos, isto é, vae, em geral, o residuo halogenico para o electrodo positivo e o radical metallico para o electrodo negativo; mas agora, como o residuo halogenico é incapaz de existir no estado livre, reage sobre a agua da dissolução regenerando o acido e pondo em liberdade uma porção equivalente de oxygenio.

Quando o sal é alcalino, apparece no electrodo negativo não o metal puro, mas a base alcalina correspondente, e desenvolve-se hydrogenio no mesmo electrodo, exactamente como notámos na electrolyse dos chloruretos. Todavia, se nestes a formação do alcali só podia ser explicada pela acção do metal sobre a agua de voltmetro, nos saes oxygenados pôde suppor-se que a decomposição se faz em anhydrido basico e anhydrido acido, hidratando-se depois estes no voltmetro. Exemplo :



(1) Neste grupo incluimos os acidos e as bases correspondentes.

e emfim



Qual das duas hypotheses deverá, pois, ser adoptada? Os saes oxygenados alcalinos decompõem-se, como os não alcalinos e como os haloides, em metal e residuo halogenico, ou decompõem-se do outro modo? Nós preferimos a primeira hypothese porque: 1.º a decomposição em anhydrido basico e anhydrido acido não é possivel nas moleculas salinas do typo  $\left. \begin{matrix} H^{2n+1} \\ H^{2n+1} \end{matrix} \right\} O^{2n+1}$ ; 2.º formando o electrodo negativo com mercurio encerrado em um tubo curvo, o metal amalgama-se á superficie do mercurio, escapando-se assim, pelo menos em parte, á acção oxydante da agua; 3.º com os saes cujos metaes decompõem a agua a outras temperaturas diferentes da ordinaria, forma-se tambem uma certa quantidade de base no *cathodo*(<sup>1</sup>); 4.º finalmente, os saes oxygenados ficam, em virtude da primeira hypothese, classificados todos em um grupo unico, sem excepção, e ao lado dos saes haloides correspondentes.

---

(<sup>1</sup>) Segundo a nomenclatura de Faraday chama-se *cathodo* ao electrodo negativo e *anodo* ao positivo.

Além destas razões, costumam os physicos adduzir uma outra, de grande peso, no que diz respeito á electrolyse quantitativa. Como acabamos de ver, na electrolyse dos oxysaes, junctamente com os *iões*, observa-se ao contacto dos electrodos um desenvolvimento de oxygenio do lado do *anodo*, e um desenvolvimento de hydrogenio do lado do *cathodo*. Como explicar este desenvolvimento, no caso dos oxysaes alcalinos, se formos admittir a decomposição de estes nos dois anhydridos? Unicamente de um modo, a saber: suppondo que a mesma quantidade de electricidade que decompõe uma molecula de um oxysal não alcalino é capaz de decompor uma molecula de um oxysal alcalino da mesma atomicidade, e mais um numero de moleculas de agua igual a uma função de esta atomicidade; o que seria absurdo.

Subjeitando successivamente á acção da pilha uma grande parte dos corpos compostos inorganicos, tem-se reconhecido que todos elles são susceptiveis de ser decompostos pela corrente; mas o que mais admirava aos primeiros experimentadores era o transporte regular de cada um dos *iões* até ao contacto dos electrodos, e o facto de cada um de estes reunir sempre em volta de si os mesmos elementos do mesmo corpo (1). Daqui a hypothese de que *a molecula de todos os corpos simples ou compostos é formada de dois*

---

(1) A este tempo ainda não se tinha descoberto que uma mesma molecula pôde ás vezes ser decomposta em differentes systemas de *iões*, conforme a intensidade da corrente.

radicaes, que, no acto da combinação, estavam carregados de electricidades contrarias, e cujos fluidos se conservavam dissimulados como em um condensador; no momento da electrolyse, cada radical havia de procurar o electrodo de nome contrario; assim o elemento electrizado negativamente ou *electro-negativo* iria para o electrodo positivo, e o elemento *electro-positivo* para o electrodo negativo. Tal é a hypothese electro-chimica que serviu de base á theoria de Grotthuss, como adiante se verá; mas sabe-se que estas propriedades não têm mais do que um caracter relativo, visto que um mesmo radical simples ou composto pôde ser *electro-positivo* ou *electro-negativo*, conforme a natureza do outro radical.

O oxygenio é sempre electro-negativo; o potassio sempre electro-positivo; o hydrogenio é electro-positivo com os metalloides, mas electro-negativo com os metaes. Além de isto se repararmos na serie de metalloides :

— Oxygenio	Enxofre	Phosphoro
Fluor	Selenio	Arsenico
Chloro	Silicio	Boro
Bromo	Teluro	Carbono
Iodo	Azote	+ Hydrogenio,

onde cada corpo é tanto mais electro-negativo, quanto menor é o numero dos que o precedem, nota-se facilmente que, exceptuando os extremos, a ordem dos elementos da serie é a mesma das suas atomicidades ordinarias; o azote,

o phosphoro e o arsenico, embora pentatomicos segundo a classificação pelas atomicidades maximas, funcionam quasi sempre como triatomicos, e assim os vemos em seguida aos diatomicos e ao pé do boro, que é triatomico.

Estes factos fazem-nos conceber a esperanza de que a sciencia, quando tiver adquirido muito maior numero de factos neste sentido, venha a registrar a descoberta de algumas leis interessantissimas mostrando relações existentes entre a electricidade e a atomicidade.

Nas moleculas compostas em que entram mais de dois atomos concebe-se, e a experiencia verifica, que a scissão electrolytica se pôde effectuar de dois ou mais modos distinctos, conforme o numero total dos atomos e a intensidade da corrente.

Muito conviria, pois, fazer variar quanto possivel todas as circumstancias que influem na electrolyse, a fim de indagar a lei da formação dos *iões*; mas infelizmente quasi nada podemos adiantar agora a este respeito, a não ser que o *anião* (1) é, ordinariamente, tanto mais *electro-negativo*, quanto maior a energia da corrente; assim, na decomposição dos saes oxygenados, vae quasi sempre para o *anodo* o residuo halogenico; mas, com as correntes muito energicas, vae unicamente o oxygenio, indo os outros elementos unir-se ao metal no electrodo negativo.

---

(1) O sr. Faraday deu o nome de *anião* ao *ião* electro-negativo, e de *cathião*, ao *ião* electro-positivo.

**Substancias organicas.** — Os compostos organicos são susceptiveis de ser electrolysados, do mesmo modo que os mineraes; mas, como a sua molecula encerra de ordinario um grande numero de atomos, os phenomenos são naturalmente muito mais complexos, e podem offerecer muito mais variações a respeito da scissão da molecula. Assim as experiencias dos srs. Becquerel mostraram-lhes que as correntes energicas decompõem as substancias organicas inteiramente, ao passo que as correntes fracas apenas lhes separam os seus principios immediatos, ou as transformam em novos compostos.

O alcool absoluto resiste, como a agua pura, á acção das correntes; mas, ajuntando-lhe um pouco de acido sulfurico, decompõe-se regularmente, transformando o oxygenio nascente uma parte do alcool em aldehydo, e facilitando a transformação de uma outra porção do mesmo composto em acido sulfovinico.

Muitos outros compostos têm já sido e continuam a ser submettidos á acção de pilha, até os proprios tecidos vegetaes e animaes; nós é que nos dispensamos de mencionar essas experiencias, porque lhes encontramos demasiadas lacunas para as aproveitarmos em um trabalho da ordem do de que nos occupamos neste momento.

**Theoria de Grotthuss.** — Para conceber o modo como se passam os differentes phenomenos da electrolyse, adoptaram os physicos uma theoria engenhosa, devida a Grotthuss e fundada na hypothese electro-chimica de pag. 17. Como vimos, segundo esta hypothese, a molecula com-

posta equival a um condensador electrico cujas armaduras são os dois radicaes que se separam e cuja lamina isoladora seria, por conseguinte, o ether existente entre estes dois radicaes. Posto isto, e sendo as moleculas livres nos seus movimentos, o primeiro effeito da electricidade deve ser uma orientação, por meio da qual os radicaes se conservem em equilibrio em relação ás attracções e repulsões que tenderiam a operar-se entre elles, e entre elles e os electrodos, isto é, dispor-se-iam as moleculas em series lineares e voltaria cada uma o seu radical electro-positivo para o lado do electrodo negativo, e vice-versa. Mas, se augmentar convenientemente a carga dos electrodos, o equilibrio não poderá conservar-se por mais tempo neste estado, as moleculas externas, obedecendo ás attracções dos electrodos, decompor-se-ão, os radicaes extremos serão attrahidos, os immediatos attrahirão os extremos das moleculas seguintes, .... e assim successivamente; de sorte que no fim de esta phase haverá menos uma molecula em cada serie, e as outras ficarão orientadas em sentido inverso. Donde uma nova orientação, depois da qual os phenomenos continuarão como no principio. Podemos, portanto, imaginar que, durante a electrolyse, os *iões* vibram todos parallelamente á linha ou linhas de propagação da corrente, sendo de signal contrario os movimentos de dois *iões* proximos quaesquer em cada uma das phases do phenomeno.

Esta theoria, realmente de facil comprehensão, e que explica a maior parte dos factos electro-chimicos, *inclusive* os chamados *phenomenos de transporte*, passa apesar

disso em silencio algumas circumstancias importantes, e, entre ellas, os effeitos produzidos pela *tensão* electrica, a que já alludimos em um dos paragraphos anteriores. Porisso resolvemos apresentar agora algumas considerações theoricas tendentes a esclarecer um pouco mais a questão.

**Considerações theoricas.** — Se, como é provavel, a corrente electrica é um phenomeno puramente mecanico, quer o movimento seja originado pela materia imponderavel propriamente dita, quer pelas particulas ponderaveis dos corpos, estas ultimas não podem, por fórma alguma, conservar-se-lhe indifferentes, hão de mover-se tambem; e, neste caso, o movimento communicado successivamente de molecula a molecula, esta especie de *descarga silenciosa*, será o que, para nós constitue a corrente electrica.

O movimento electrico, uma vez transmittido á molecula, tenderá evidentemente a compor-se com o seu movimento proprio, e, como este é função dos movimentos individuaes dos atomos que a constituem, o systema todo ficará alterado e tenderá a adquirir uma nova posição de equilibrio, ou por um novo arranjo dos mesmos atomos, e, portanto, com mudança de estructura, ou variando o numero dos atomos. No primeiro caso estão as modificações de tenacidade e de elasticidade que a corrente opéra nos fios metallicos por onde passa; no segundo encontram-se todos os phenomenos electro-chimicos.

Quando a força electrica se manifesta, apresenta-se-nos sempre debaixo de duas *modalidades antagonistas* que,

reunidas, restabelecem o estado natural dos corpos; designam-se por isso pelos nomes de *positiva* e *negativa*, e representam-se pelos signaes + e —. Tudo o que se oppõe á sua recomposição contribue para favorecer o augmento da *tensão*, mas nunca esta *tensão* será rigorosamente nulla, senão quando o corpo estiver no estado natural. Ora, como um dos principaes effeitos da *tensão* electrica são as attracções e repulsões entre os corpos leves, não irá talvez longe da verdade a theoria de Grotthuss, quanto ao modo como suppõe operarem-se as decomposições electro-chimicas, sem que se deva admittir que a molecula foi constituida primitivamente por dois radicaes, que, demais a mais, haviam de ser os mesmos em que se faz a decomposição. Já sabemos quanto a pratica está em harmonia com este nosso modo de ver, porquanto um mesmo grupo molecular pôde, em geral, scindir-se em dois ou mais systemas differentes de *iões*.

Analysemos agora o effeito do augmento da *tensão* sobre o mecanismo dos phenomenos electrolyticos.

É sabido que o movimento, de qualquer natureza que seja, exige forçosamente um certo tempo para se communicar ás moleculas proximas; o mesmo a respeito do movimento electrico; e, como a *tensão* está em razão directa da difficuldade de transmissão de este movimento, quanto maior ella for, maior será tambem o intervallo de tempo necessario para a neutralisação das electricidades de dois *iões* visinhos em cada fila de moleculas.

Por outro lado, imaginando o tempo que dura a ele-

ctrolyse dividido em instantes successivos infinitamente pequenos, e recordando-nos do que se passa em cada uma destas phases segundo a theoria de Grotthuss, nota-se que: nas phases de ordem impar (primeira, terceira, etc.) o movimento electrico do electromotor perturba o equilibrio das moleculas e separa-lhes os seus radicaes; nas phases de ordem par (segunda, quarta, etc.) combinam-se os radicaes proximos de duas em duas moleculas visinhas na serie, e fica assim tudo instantaneamente no estado natural.

Se a combinação de estes dois radicaes não fosse capaz de lhes neutralisar as electricidades, é de suppor que elles ficassem separados, visto que a transmissão do movimento electrico ás moleculas foi a causa efficiente da ruptura do seu equilibrio, e portanto da decomposição. Logo as combinações das phases de ordem par serão tanto mais difficeis, quanto maior for o augmento da *tensão* electrica, a partir do ponto em que esta é sufficiente para operar a electrolyse. Tal é, a nosso ver, o motivo por que os dois *iões* apparecem mixturados, quando não ha o cuidado de evitar previamente a accumulção do movimento electrico, como tivemos occasião de referir.

As decomposições electro-chimicas suppõem ainda que o electrolyto é conductor do movimento electrico, aliás este não se transmittiria a todas as moleculas, senão quando a *tensão* fosse já sufficientemente forte. Antes disso, porém, pôde esta ás vezes adquirir uma energia tal que as primeiras moleculas abaladas sejam attrahidas; donde poderá resultar uma differença de nivel, se o movimento for desigual nos

dois pólos, e o voltmetro estiver dividido em duas partes por uma parede porosa. O sr. Wiedemann realisou as condições de este *transporte mecanico* e descobriu que elle se realisa sempre no sentido da corrente, e que a força de transporte desta ultima é medida por uma pressão proporcional á intensidade, á resistencia do liquido e á resistencia da parede porosa á passagem do mesmo liquido.

É evidente que em todos os casos de electrolyse em que houver liquidos pouco conductores os *transportes mecanicos* hão de vir complicar mais ou menos os resultados da acção electrolytica.

A atomicidade dos radicaes é tambem uma circumstancia importante nos phenomenos de electrolyse; mas não a estudaremos neste logar, porque os seus effeitos dizem propriamente respeito á relação entre a *quantidade de electricidade* e a *quantidade de substancia* electrolysada num certo tempo, e portanto reserval-as-emos para quando nos occuparmos da electrolyse quantitativa.

---



## CAPITULO SEGUNDO

**Mixturas.** — No capitulo precedente considerámos os resultados da electrolyse no caso de um electrolyto unico, embora muitas vezes tivéssemos necessidade de operar com dissoluções, e outras recorressemos á influencia de um corpo adicional, com o fim de facilitar a decomposição. Ora é natural que a acção da corrente se transmita simultaneamente a todas as substancias contidas no vaso, e, portanto, que todas ellas tendam mais ou menos a ser electrolysadas. E, com effeito, quando se acham mixturados dois compostos quaesquer, podemos, em geral, suppor que ambos se decompõem, dependendo as proporções do phenomeno da facilidade relativa com que o movimento electrico se transmite aos radicaes de cada um, bem como das affinidades respectivas e de tudo o que as possa fazer variar. Quando um de elles offerecer uma resistencia relativamente muito grande, será decomposto em quantidade muito pequena, ás vezes, tão pequena que pareça não ter soffrido decomposição.

É assim que as proporções em que se acha feita a mix-

tura de duas substancias podem fazer variar muitissimo os resultados obtidos, a ponto de parecer que só uma dellas é electrolysada pela corrente. O sr. Becquerel, mixturando azotato de prata e azotato de cobre de modo que houvesse menos de 30 moleculas de segundo para 1 do primeiro, encontrou no electrodo negativo unicamente a prata, o que o fez suppor que só o primeiro é que tinha sido electrolysado; em proporções superiores, o segundo sal começou tambem a mostrar que era decomposto num grau tanto maior, quanto maior tinha sido a quantidade relativa em que fôra introduzido na mixtura; finalmente, só elle se decompunha, quando a quantidade de azotato de prata se tornava relativamente insignificante.

Em geral, qualquer que seja o numero de corpos mixturados, a electrolyse pôde recahir ao mesmo tempo sobre todos elles ou somente sobre uma parte, e as quantidades decompostas de cada um dependem principalmente da sua respectiva conductibilidade e da estabilidade molecular. Todavia as *acções secundarias* podem alterar muito os resultados da decomposição, visto serem agora muito mais numerosas e muito mais variadas do que no caso de uma dissolução unica.

**Influencia do meio dissolvente.** — Com estes dados ser-nos-á facil agora indagar se o dissolvente é ou não electrolysado junctamente com o composto dissolvido, por isso que as dissoluções nada mais são, em rigor, do que um caso particular das mixturas. Escusado será tambem, o referirmo-nos de ora ávante ás *acções*, puramente

chimicas, entre o dissolvente e os *iões*, porque essas ficam já indicadas no primeiro capitulo.

Acabámos de ver que, embora o poder electrolytico tenda a communicar-se ao mesmo tempo a cada uma das partes componentes das mixturas, a experiencia parece mostrar que nem sempre são todas electrolysadas, podendo algumas conservar-se completamente intactas durante a passagem da corrente. Quanto á electrolyse da agua das dissoluções, as experiencias do sr. Carlos d'Almeida, como as mais completas de que temos noticia, ensinar-nos-ão o que é razoavel admittir.

Operava elle com um tubo em U cujos ramos eram separados por uma torneira de vidro, ou com um outro apparelho que lhe permittia conservar o liquido dividido em duas porções de modo que a corrente electrica podesse passar, mas ellas não podessem mixturar-se. As duas porções eram contidas num vaso e num frasco interior, e communicavam por um pequeno orificio existente no colo do frasco; os rheophoros estavam envolvidos em pequenos tubos de vidro que os isolavam da dissolução até quasi ao fundo dos vasos. Empregando uma dissolução sempre neutra de sulfato de cobre, a electrolyse effectuava-se simultaneamente em todo o liquido, e as duas porções descoravam successivamente tanto numa como na outra porção; quando o liquido tinha um excesso de acido, o compartimento positivo conservava todo o sal que se lhe tinha introduzido, e a decomposição parecia realisar-se apenas no compartimento negativo.

O Sr. Almeida explica todos estes factos pela intervenção da agua, á similhaça do que vimos passar-se na electrolyse das mixturas. Quando a dissolução é neutra, só o sal é que se decompõe, conservando-se a agua intacta, em razão da sua má conductibilidade; quando é acida, a agua torna-se facilmente decomponivel; e, num certo grau de concentração da mixtura, pôde ser ella a unica decomposta, conservando-se intacto o sal, excepto no compartimento negativo, onde o hydrogenio nascente o vae successivamente reduzindo: é o caso da segunda parte das experiencias precedentes. Vemos, pois, que é possivel obter uma solução em que somente o corpo dissolvente seja electrolyzado directamente.

**Phenomenos de transporte.**—Nas condições theoricas que apresentámos em seguida á theoria de Grotthuss mencionámos um phenomeno interessante, produzido pela corrente electrica, mas de categoria differente da dos outros phenomenos electrolyticos, porisso que as moleculas são transportadas, sem decomposição, no sentido do electrodo positivo para o negativo. Talvez o movimento electrico tenha a sua séde principal neste ultimo, e se propague dahi para o primeiro; assim, o sentido que se convencionou assignar á corrente electrica referir-se-ia, em rigor ao *movimento apparente*, e não ao *real*.

Não são estas considerações as unicas que nos fazem suppor o ponto de partida do movimento electrico no pólo negativo da pilha; esta hypothese é ainda justificada por algumas particularidades que se observam na electrisação

dos corpos. Com effeito, nestas circumstancias, o corpo que soffre mais atrito, o que mais se aquece, o mais atacado pela acção chimica,....., em summa, aquelle cujas moleculas são as mais abaladas, é justamente o que nos apresenta a electricidade negativa.

Á vista de isto, e trazendo á memoria, de um modo geral, cada uma das differentes especies de manifestações da electricidade, parece que a corrente nada mais é do que o resultado de um desequilibrio no movimento das moleculas, tendendo estas constantemente a rehaverm as suas posições de equilibrio estavel.

Nos exemplos de electrolyse que ficam apontados encontrámos tambem um transporte dos *iões* para junto dos electrodos, e até se póde dar uma verdadeira progressão da substancia de um dos electrodos para o outro electrodo. Para isto, basta empregar uma dissolução salina qualquer, como o sulfato de cobre, e escolher para electrodos dois fios ou duas laminas do mesmo metal que entra na base; então o residuo halogenico de cada molecula de sal decomposta ataca o electrodo proximo (o positivo) e regenera a molecula donde tinha provindo; de sorte que, no fim da experiencia, o liquido existe ainda no estado primitivo, o electrodo positivo tem de menos um certo numero de moleculas e o negativo acha-se augmentado de outras tantas, exactamente como se o sal não tivesse soffrido alteração, e apenas tivesse havido um transporte de particulas do electrodo positivo para o negativo.

Podemos ainda variar muito mais estas experiencias.

Imaginemos tres vasos A, B, C, communicantes em serie rectilinea, isto é, A com B, e B com C, mas de modo que os conteúdos não possam mixturar-se. Se introduzirmos em A uma dissolução de potassa, em B e C agua distillada, e ligarmos os extremos da serie aos pólos de uma pilha, A ao positivo e C ao negativo, veremos, no fim de algum tempo, o alcali transportado integralmente para o vaso C, e em A e C agua distillada. Repetindo a experiencia com um sal alcalino, em vez de potassa, e córando os liquidos com xarope de violetas, encontra-se o vaso positivo com uma côr vermelha, o que indica a presença do acido, o negativo com a côr verde, o que é devido á presença do alcali, e o vaso medio tendo sempre conservado a côr azul primitiva, embora por elle tivesse passado o acido ou a base, conforme o sentido da corrente.

Para tornar evidente esta passagem, não ha mais do que dispor a experiencia por fórma que os *íões* vindos dos vasos extremos produzam um precipitado no vaso medio. Por exemplo, introduzindo em A uma dissolução de sulfato ou chromato de potassio, em B uma dissolução de baryta, em C agua distillada, e ligando o primeiro com o pólo negativo e o ultimo com o positivo, veremos o acido ficar todo em B, formando com a baryta um precipitado de sulfato ou chromato de baryo.

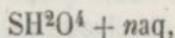
A explicação de estes factos comprehende-se muito bem, com o conhecimento que temos da electrolyse das soluções simples, e notando que os verdadeiros electrodos de cada vaso são as superficies, solidas ou liquidas, por onde se

communicam os movimentos electricos exterior e interior. Assim na experiencia precedente, o vaso A tem por electrodos: uma das extremidades dos rheophoros, e a superficie de separação das soluções patassica e barytica; os do vaso B são: esta mesma superficie, e a correspondente entre os vasos B e C; etc. Posto isto, o metal alcalino proveniente da electrolyse em A decompõe a agua da solução e combina-se com o seu oxhydryo, pondo o hydrogenio em liberdade; o residuo halogenico vae para a superficie de separação; no vaso medio a baryta decompõe-se em baryo (que não póde passar para o vaso immediato, porque se combina logo com o residuo halogenico dando um composto insolavel), e em oxygenio (que vae para a outra superficie de separação, dissolve-se na agua e provoca a sua electrolyse); finalmente, no vaso C o hydrogenio nascente regenera a agua com o oxygenio da baryta, enquanto o oxygenio se desenvolve no electrodo positivo; parecendo assim ter havido um transporte de este gaz de A para C.

Muitas vezes costumam estas experiencias de transporte fazer-se num só vaso dividido em compartimentos por uma ou mais paredes porosas. O sr. Becquerel, fazendo circular uma corrente fraca atravez da agua acidulada contida em um de estes vasos, dividido em dois compartimentos, observou que os elementos não appareciam separados, mas o acido era transportado para o compartimento positivo; quando a corrente era mais forte, o compartimento positivo recebia o acido e o oxygenio, enquanto o hydrogenio se desenvolvia no outro compartimento; donde se quiz concluir

que, no primeiro caso, a agua não era decomposta, mas tão sómente o *hydrato de acido sulfurico*; ora este tal *hydrato* não era mais do que o proprio acido sulfurico  $\text{SH}^2\text{O}^4$ , o qual, segundo a theoria *dualistica*, se imaginava composto de agua  $\text{H}^2\text{O}$  e acido sulfurico, dando este nome ao actual anhydrido  $\text{SO}^3$ .

Nós, porém, posto que respeitemos muito a auctoridade do sr. Becquerel, achamos mais provavel uma outra hypothese, não menos simples do que a primeira. Todos sabem que o acido sulfurico  $\text{SH}^2\text{O}^4$  tem uma grande affinidade para a agua, e que fórma com ella combinações moleculares da fórmula



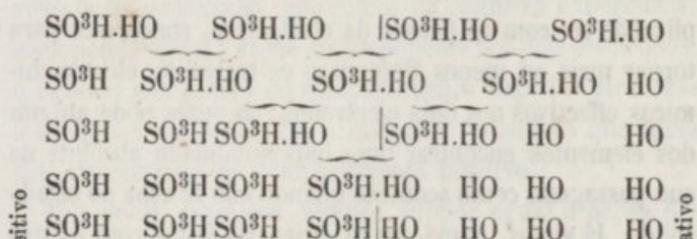
com desenvolvimento de calor e de electricidade. Ora a nossa hypothese consiste em suppor que estes compostos moleculares são o que se decompõe na experiencia citada. Talvez fosse esta mesma a idéa do sr. Becquerel, mas elle se exprimisse mal, em razão da theoria chimica de que se serviu.

De mais, a experiencia do sr. Becquerel admite ainda uma outra interpretação muito plausivel, suppondo que se decomposeram tanto o acido sulfurico, como a agua que o dissolvia.

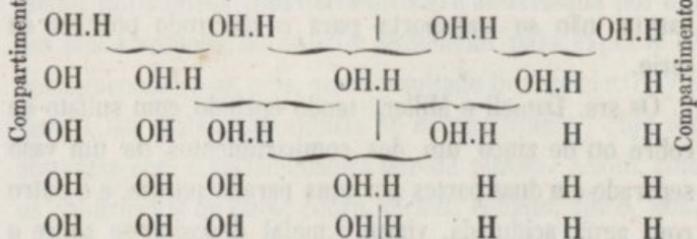
Com effeito dissemos a pag. 19 que, em geral, quando uma molecula era susceptivel de se decompor de dois ou mais modos diversos, correspondentes a correntes de di-

versas intensidades, a scissão se operava por fórma que o *anião* fosse tanto mais electro-negativo quanto maior a energia da corrente empregada. Supponhamos, pois, que o acido se decomponha em HO e SO<sup>3</sup>H, e a agua em H e HO; o quadro seguinte, traçado segundo a theoria electrolytica admittida, explicaria completamente o phenomeno:

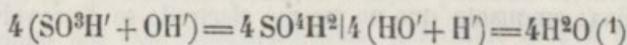
Acido sulfurico:



Agua:



Resultado final:



(1) A linha divisoria representa a parede porosa; os pontos indicam o lugar por onde a molecula vae ser dividida; as chavetas referem-se ás *combinações intermediarias*, que se encontram realisadas na linha seguinte.

**Anomalias apparentes nas quantidades relativas dos dois iões.** — As experiencias do sr. Becquerel provam que nem todas as substancias percorrem em egual facilidade os mesmos espaços capillares; portanto, quando os *iões* atravessam as paredes porosas que dividem os compartimentos dos vasos destinados ás experiencias electrolyticas de transporte, é natural que se dêem as mesmas differenças de velocidade, e estas differenças, complicando-se com as phases da electrolyse, concorrem para tornar mais ou menos deseguaes os trabalhos electro-chimicos effectivos nos dois electrodos; ás vezes pôde até um dos elementos encontrar uma impossibilidade absoluta na sua passagem, como acontece quando elle se acha no estado solido. Já vimos, numa das experiencias feitas com os tres vasos A, B, C, que o acido precipitado no vaso medio pela baryta, não se transporta para o electrodo positivo da serie.

Os srs. Daniell e Miller, tendo enchido com sulfato de cobre ou de zinco um dos compartimentos de um vaso separado em duas partes por uma parede porosa, e o outro com agua acidulada, viram o metal depositar-se sobre o electrodo negativo, quando este mergulhava na dissolução salina; emquanto que no mesmo electrodo se desenvolvia apenas hydrogenio e algum oxygenio, quando estava mergulhado na agua acidulada. Nos dois casos o electrodo positivo recebia o residuo halogenico  $SO_4$  do acido sulfurico. Como é facil de ver, o effeito não provém de nenhuma desigualdade no poder chimico dos dois electrodos, mas

de que o metal não póde atravessar o compartimento poroso, como o fazem os liquidos e os gazes.

Enchendo ambos os compartimentos com a solução salina, reconheceram aquelles observadores que todo o metal depositado provinha apenas do compartimento negativo; mas este resultado tambem não prova que a acção fosse desigual ou que o compartimento positivo não fosse electrolyzado do mesmo modo que o negativo; porque, em virtude da explicação que demos da primeira experiencia, e suppondo igual a acção decomponente nos dois electrodos, o residuo halogenico do compartimento negativo atravessa a divisão e vae regenerar a molecula de sulfato que tinha sido decomposta no compartimento positivo.

Em geral, podemos sempre suppor igual a acção decomponente nos dois compartimentos; porque a maior ou menor difficuldade com que a divisão é atravessada por um dos *iões* a respeito do outro é sufficiente para explicar os phenomenos. Vê-se, pois, que o resultado final da electrolyse deverá ser mais pronunciado no compartimento cujo *ião* atravessa com mais facilidade a parede porosa. Assim, com os chloruretos de ouro, cobre, nickel, cobalto, zinco, etc., a acção parece passar-se ainda no compartimento positivo; com os chloruretos alcalinos a acção passa-se ao mesmo tempo nos dois compartimentos, parecendo todavia mais intensa num do que no outro; etc.

Quando os *iões* são gazosos e a decomposição se effectua com uma certa rapidez, a analyse mostra, no fim da experiencia, notaveis perdas de substancia, que vêm ainda, ás

vezes, concorrer para tornar o trabalho da electrolyse aparentemente desigual nos dois compartimentos. Por exemplo, o sulfato neutro de ammonio  $(\text{AzH}^4)^2\text{SO}^4$  devia decompor-se, exactamente como os outros saes alcalinos, no residuo halogenico  $\text{SO}^4$  do acido sulfurico e em ammonio  $(\text{AzH}^4)^2$ , havendo depois, pela acção da agua, transformação completa do primeiro *ião* em acido sulfurico  $\text{H}^2\text{SO}^4$  e do segundo em ammonia  $[(\text{AzH}^4)^2\text{O}]$ ; ora o sr. Bourgoïn, fazendo a experiencia, notou que faltava sempre uma porção de ammonia tanto mais consideravel, quanto maior a intensidade da corrente, e mostrou que esta perda era devida a que uma porção de ammoniaco  $\text{AzH}^3$  era arrastada mechanicamente pelos gazes.

Além destas anomalias e das outras produzidas pela recomposição dos *iões* atravez do liquido, pela absorpção dos gazes pelos metaes que formam os electrodos, ou pelas *acções secundarias*, de que mais de uma vez temos fallado, citaremos agora outra proveniente das idéas de chimica adoptadas pelos physicos. Tomando o anhydrido sulfurico pelo acido, e admittindo que, na electrolyse da agua acidulada, o corpo decomposto era o que antigamente se chamava *hydrato de acido sulfurico*, isto é o proprio acido  $\text{SH}^2\text{O}^4$ , concluiu-se que a cada equivalente de hydrogenio no *cathodo* devia corresponder um equivalente de  $\text{SO}^4$  no *anodo*, ou, em theoria atomica, a cada atomo de hydrogenio metade de  $\text{SO}^4$ ; mas, feita a experiencia, encontrou-se apenas um radical  $\text{SO}^4$  a mais no compartimento positivo, quando já se tinham desenvolvido quatro

moleculas de hydrogenio no outro compartimento. Daqui uma *anomalia*, que era forçoso explicar, e que o sr. dr. Viegas explicou, introduzindo na theoria de Grotthuss a hypothese de se moverem os dois *iões* com velocidades differentes.

Mas para que suppor que o corpo electrolysado era unicamente o acido sulfurico, e não algum dos compostos  $\text{SH}^2\text{O}^4 + \text{naq}$ , que se formam sempre pela acção reciproca entre a agua e o acido? Neste caso, seria desnecessario introduzir novas condições na theoria, porque estas sómente servem para a complicarem.

O numero de moleculas de hydrogenio que apparecem *a mais* no compartimento negativo variaria com o valor de  $n$  na fórmula  $\text{SH}^2\text{O}^4 + \text{naq}$ , e portanto com o grau de concentração do liquido, como se deduz experimentalmente dos trabalhos dos srs. Wiedemann, Daniell e Hittorf.

Conhecida a fórmula de um composto qualquer e o peso de um dos seus *iões*, ser-nos-á facil aliás determinar theoricamente o peso do outro *ião*; porisso que, decompondo-se a molecula unicamente em duas partes, que são os *iões*, a somma dos pesos de estes deverá evidentemente ser egual ao peso da molecula. Seja, por exemplo, 5<sup>gr.</sup> o peso de cobre depositado no electrodo negativo pela decomposição do sulfato de cobre  $\text{SO}^4\text{Cu}^r$  em  $\text{SO}^4$  e Cu. Como no peso molecular 159,50 entram 63,50 de cobre e 96 do residuo halogenico, a proporção

$$\frac{63,50}{5} = \frac{96}{x}$$

dará

$$x = \frac{5 \times 96}{63,50} = 7,56 \text{ prox.,}$$

igual ao peso correspondente de radical  $\text{SO}^4$ . As diferenças encontradas na pratica, depois de descontadas as *acções secundarias*, serão attribuidas ao effeito da divisão porosa sobre as velocidades relativas dos *íões*, ao transporte mecanico e, em parte, tambem aos erros de observação; não esquecendo todavia que o transporte mecanico se faz sempre no sentido convencional da corrente.

---

## CAPITULO TERCEIRO

Proporcionalidade do trabalho chimico á quantidade de electricidade, e á intensidade da corrente. — No estado de liberdade, os atomos de cada substancia possuem uma certa quantidade de *força viva*, que é provavelmente a origem de todas as suas propriedades, tanto physicas como chemicas, assim como a das propriedades dos compostos; mas, no acto de se combinarem, uma parte da *força* total transmite-se, debaixo de fórmas diversas, aos corpos visinhos, constituindo assim um *deficit*, que é como o penhor da existencia ou, antes, da estabilidade do systema. Satisfeito o *deficit*, os atomos recuperam a sua independencia; satisfeita apenas uma parte, a dependencia diminue, mas não desaparece, por outras palavras, a molecula simplifica-se, dividindo-se em duas ou mais moleculas menos complicadas.

O ponto ou pontos por onde se faz a divisão dependem ao mesmo tempo da natureza e da energia da força empregada para esse fim.

No nosso caso, a força empregada é a electricidade, força ainda pouco conhecida, mas, ao que parece, essen-

cialmente egual ás outras forças mais estudadas, e, como ellas, podendo resolver-se ou tomar origem no movimento. Por conseguinte a quantidade total de trabalho deve ser proporcional á quantidade de *força* empregada; a quantidade de trabalho chimico, proporcional á *força* empregada unicamente no effeito chimico. E dahi vêm as differenças que se encontram na pratica entre a quantidade de decomposição realisada e a que theoreticamente parecia deduzir-se da proporcionalidade entre esta quantidade e a quantidade de electricidade, porque esta força opéra sempre, junctamente com a *electrolyse*, phenomenos physicos e mecanicos, de que nem sempre é possível prescindir. Seria um erro grave o avaliar, por exemplo, o trabalho de uma pilha muito energica unicamente pela quantidade de decomposição effectuada em um voltmetro de laminas pequenas; porque, além da decomposição propriamente dita, produzem-se então phenomenos calorificos e luminosos bastante consideraveis, que desviam do trabalho chimico uma grande parte da força da corrente.

Querendo dar uma demonstração pratica da lei que enunciámos, dividiremos o fio conductor de um circuito interpolar, á sahida de um voltmetro, em dois ou mais fios metallicos eguaes entre si, e collocaremos no seu trajecto voltmetros identicos. Ficando assim a corrente principal dividida em um numero qualquer de correntes eguaes, encontra-se em todos os voltmetros dos circuitos derivados quantidades proximamente eguaes de agua decomposta, e a somma de todas estas quantidades é tam-

bem proximamente igual á quantidade de electrolyse effectuada no primeiro voltmetro. Logo: *A quantidade de substancia decomposta é proporcional á quantidade de electricidade que passa durante um tempo qualquer, e, portanto proporcional á intensidade da corrente; como se deduz do que dissemos e suppondo, já se vê, evitadas as principaes causas de erro.*

Daqui um meio de medir a intensidade da corrente pelo voltmetro, assim como se póde medir pelos galvanometros ou pelas bussolas; porém não devemos esquecer que o voltmetro introduz no circuito uma resistencia consideravel, e não dá, por isso, a medida da corrente primitiva, mas sim a da que fica, depois de addicionada a resistencia que elle representa.

Apesar d'isso emprega-se ás vezes o voltmetro como rheometro, e toma-se então por *unidade de intensidade* aquella que decompõe nove grammas de agua ou desenvolve um gramma de hydrogenio num minuto ou na unidade de tempo. A quantidade de electricidade necessaria para desenvolver um gramma de hydrogenio é, pois, a *unidade de electricidade*.

Egualdade da acção chimica nas differentes partes do circuito. — Quando a pilha é temperada com agua acidulada pelo acido sulfurico reagindo sobre o zinco puro ou amalgamado, mostra a experiencia que dentro de cada elemento se passa a seguinte reacção chimica:



e que a quantidade de hydrogenio desenvolvida é igual em todos os elementos; nulla, quando está interrompido o circuito, e sempre a mesma que em qualquer voltmetro comprehendido na mesma corrente.

Em rigor, o hydrogenio da pilha não provém todo da acção do acido sulfurico sobre o zinco, mas tambem de que é oxydada pela agua uma parte de este metal, variavel com o grau de concentração do liquido; a somma das duas porções de hydrogenio é que é igual á quantidade de hydrogenio livre no voltmetro.

Se, em lugar de um só, introduzirmos dois ou mais voltmetros no incuito, a quantidade de hydrogenio desenvolvido continúa a ser a mesma em cada um delles e em cada elemento de pilha.

Com o zinco do commercio está bem longe de se encontrar esta egualdade de acção chimica dentro e fóra do circuito interpolar; no interior da pilha dá-se ainda a mesma relação entre o peso do zinco atacado e o do hydrogenio desenvolvido; mas este é sempre maior do que em qualquer dos voltmetros, e a pilha gasta-se mesmo com o curcuito interrompido, o que prova que nem toda a electricidade posta em liberdade na pilha percorre o circuito exterior.

Este effeito, foi attribuido pelos srs. Faraday, Grove e de La Rive ás parcelas extranhas que inquinam o zinco do commercio, e que fórmam com elle e a agua acidulada outros tantos pares de pilha. Supponhamos, por exemplo, um ponto em que haja uma particula de cadmio; esta

particula formará com o zinco adjacente e o liquido da pilha um elemento independente, com o circuito fechado, e portanto sempre em actividade. O zinco é o metal mais atacado, e os productos da acção chimica são os mesmos que encontrámos no elemento principal.

Quando a pilha e o electrolyto do voltmetro são de outra natureza, mas apresentam do mesmo modo um elemento commum, as quantidades de este no voltmetro e em cada elemento continuam a ser rigorosamente eguaes entre si, pondo de parte qualquer *acção local*, como no caso do zinco do commercio. Assim, montando uma pilha com platina e cobre e temperando-a com agua acidulada pelo acido sulfurico, o peso de cobre dissolvido em cada cellula da pilha é egual ao depositado sobre o electrodo negativo de um voltmetro contendo sulfato de cobre e ligado aos pólos da mesma pilha.

#### Considerações sobre o modo de montar a pilha.

— Em principio, são apenas dois os modos por que se podem reunir uns aos outros os elementos das pilhas, a saber: pelos pólos do mesmo nome, ou pelos de nome contrario. No primeiro caso, as electricidades sommam-se, e portanto, abstrahindo do circuito exterior e das perdas pelos contactos, a quantidade cresce proporcionalmente ao numero dos pares; a resistencia interior diminue na mesma proporção. Diremos, pois, que a pilha está montada em *quantidade*. No segundo caso, as electricidades de nome contrario neutralizam-se de dois em dois elementos visinhos, ficando unicamente as dos pólos extremos da serie,

as quaes não soffrem augmento nem diminuição com o numero dos elementos; a resistencia interior cresce proporcionalmente a este numero; d'ahi um obstaculo á recomposição das electricidades extremas, o qual segue tambem a mesma proporção, e, como este obstaculo é exactamente o que dá logar á *tensão polar* (pag. 23), costuma então dizer-se que a pilha está montada em *tensão*.

Mostrámos neste capitulo que a quantidade de substancia decomposta é proporcional á quantidade de electricidade que passa durante o tempo da *electolyse*; portanto póde parecer que, para estas experiencias, seria absurdo o servirmo-nos de pilhas montadas em *tensão*, visto estas fornecerem as mesmas quantidades que um só dos seus elementos, quando separado. Mas a pratica mostra que não é tanto assim. Com effeito, a economia será tanto maior, quanto maior for a quantidade de electricidade empregada na decomposição do *electrolyto*, ou, por outras palavras, convirá que toda a electricidade produzida na pilha se transforme em decomposição no voltmetro; ora, se a resistencia de este for maior do que a resistencia interior de um elemento, a neutralisação das duas electricidades far-se-á de preferencia pela pilha, ou, melhor, tudo se passará como se o circuito exterior estivesse interrompido. Portanto o effeito util será zero, e não poderá subir além de zero, emquanto não augmentar a resistencia interior da pilha, visto que a do *electrolyto* não póde diminuir. Logo, emquanto existir esta differença, será necessario augmentar successivamente o numero dos pares, ligando-os em *tensão*;

mas nunca se deverá passar além de um maximo dependente da resistencia que houver a vencer.

Por outro lado, se a electrolysação nos parecer pouco rapida, e quizermos ampliar a sua actividade, não temos mais do que dispor a experiencia de modo que o circuito exterior seja percorrido, em cada instante, por maiores quantidades de electricidade, o que se consegue, ou empregando elementos de maior superficie, ou formando duas ou mais series em *tensão*, e ligando-as depois em *quantidade* pelos pólos extremos.

Partindo da lei a que tinhamos chegado no principio de este capitulo (pag. 42), poderiamos, desenvolvendo successivamente as mesmas considerações theoricas e comparando-as com os principios da chimica moderna, chegar agora a uma outra lei, que nos daría a chave de quasi toda a electrolyse quantitativa; todavia, para tornarmos o nosso trabalho um pouco mais completo, seguiremos, em parte, a ordem mesma das descobertas, apresentando em primeiro logar as classicas leis de Faraday e de Becquerel, as quaes havemos de encontrar comprehendidas na que formularemos adiante.

**Lei de Faraday** <sup>(1)</sup>. — As primeiras noções de electro-

(1) Desde este logar até ao fim do capitulo adoptaremos provisoriamente a notação chimica por equivalentes, por ser aquella que melhor se accomoda á exposição dos trabalhos de que nos vamos occupar.

chimica datam exactamente do principio de este seculo, epocha em que Nickolson e Carlisle, empregando uma pilha de columna com discos de zinco e de prata, sentiram um cheiro que lhes recordou o que se produz quando o hydrogenio se desenvolve pela reacção da agua acidulada sobre o zinco. Fizeram então passar a corrente atravez da agua acidulada, e viram distinctamente desenvolverem-se nos dois electrodos uma porção de bolhas de cada um dos gazes, hydrogenio e oxygenio.

Succederam-se depois com grande rapidez as tentativas para electrolysar diversos compostos, de sorte que em 1803 já Berzelio tinha separado pela pilha quasi todos os corpos simples conhecidos e os classificava pela ordem das suas electricidades relativas; mas, até á descoberta das primeiras leis de electrolyse quantitativa, os ensaios versavam apenas sobre os compostos binarios que encerram um equivalente de cada elemento, como: a agua, e muitos oxydos, chloruretos, ioduretos, cyanuretos, ....., cuja electrolysação chamou a attenção do sr. Faraday e o levou á descoberta de uma lei electrolytica applicavel a todos os corpos que tinham sido decompostos pela corrente.

A lei de Faraday enuncia-se como se segue: *A quantidade de electricidade necessaria para desenvolver um equivalente de hydrogenio é a mesma que desenvolve um equivalente de outro elemento electro-positivo em qualquer combinação binaria.* Já sabemos quaes as combinações binarias a que o sr. Faraday se referia, e adiante veremos o motivo por que elle generalisou assim a todos os compostos binarios

uma propriedade verificada unicamente no caso dos compostos de dois equivalentes.

Para verificar esta lei, introduzem-se no mesmo circuito muitos voltametros com diversos electrolytos binarios cujo equivalente contenha um equivalente de cada elemento, e, querendo tambem certificar-nos de que o deposito do metal não é devido á *acção secundaria* da agua, podemos introduzir no mesmo circuito alguns compostos fundidos pelo calor. Feito isto, acha-se que as quantidades dos metaes, e portanto as dos radicaes electro-negativos, estão entre si na razão dos equivalentes chimicos respectivos, como a lei indica.

Daqui o sr. Faraday concluiu que era necessaria a mesma quantidade de electricidade para pôr em liberdade um equivalente de qualquer substancia, e chamou a esta quantidade *equivalente de electricidade*.

Não devemos confundir este *equivalente* com a *unidade de electricidade*, nem com a *unidade de intensidade de corrente*; porque as tres expressões indicam realmente cousas muito diversas. A *unidade de electricidade* refere-se, como sabemos, a uma quantidade fixa e determinada de electricidade, a que é necessaria para decompor nove grammas de agua, qualquer que seja aliás o tempo empregado nesta decomposição. Tambem vimos que a *unidade de intensidade* é perfeitamente fixa, mas é mais complexa, porque encerra tambem o elemento tempo; assim, representando por *I* a *intensidade*, expressa em *unidades de in-*

tensidade; por  $Q$  a quantidade, expressa em unidades de electricidade; por  $t$  a duração da corrente; será

$$I = \frac{Q}{t}.$$

O equivalente de electricidade não representa já uma quantidade determinada, como a unidade e a unidade de intensidade de corrente; mas é apenas a relação entre a quantidade de electricidade necessaria para pôr em liberdade um equivalente de uma substancia e qualquer outra quantidade de electricidade que nós quizermos escolher para termo de comparação.

No primeiro capitulo, tratando da electrolyse dos oxysaes, tivemos occasião de dizer que a constituição de estes era em tudo analogia á dos saes haloides, manifestando-se claramente esta analogia não só no modo como são decompostos pela electricidade, mas tambem no conjuncto das suas propriedades chemicas. Porisso era de esperar que a electrolyse quantitativa viesse corroborar as allianças anteriores, sujeitando os oxysaes neutros correspondentes a um equivalente de acido para um equivalente de base á mesma lei que o sr. Faraday descobriu para os saes haloides de composição semelhante.

Com effeito, diz-se que as experiencias do sr. Matteucci confirmam exactamente estas supposições. Os saes ensaiados foram: o nitrato de prata, o acetato de chumbo, ..., encer-

rados em diversos vasos, e introduzidos conjunctamente no circuito de uma pilha. Os metaes adherem ás laminas de platina que formam os electrodos negativos, enquanto os restantes elementos dos saes se agrupam em volta de cada electrodo positivo.

Mas racionemos um pouco sobre estes resultados.

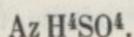
**Objecções á lei de Faraday.** — Nos corpos cuja electrolyse tinha sido feita pelo sr. Faraday a sua lei verificava-se tanto no electrodo negativo como no positivo, por isso que no equivalente do composto não entrava mais do que um equivalente de cada elemento; era então evidente a lei da egualdade do trabalho chimico em todas as partes do circuito, e a theoria chimica por equivalentes satisfazia completamente a todas as particularidades do phenomeno. Não acontece, porém, assim com os oxysaes. Por que motivo irá para o *cathodo* um equivalente de metal por equivalente de electricidade, quando o *anodo*, onde se admite o mesmo poder chimico, recebe mais do que um equivalente de substancia, a saber: um equivalente de anhydrido acido e um equivalente de oxygenio?

Uma de duas: ou as quantidades ponderaveis dos elementos separados pela mesma quantidade de electricidade são proporcionaes aos equivalentes chimicos dos mesmos, ou não são. Se não são proporcionaes, a lei de Faraday não é verdadeira em caso nenhum; e, se o são, esta proporcionalidade deve encontrar-se tanto num como no outro electrodo; pois que em ambos passam as mesmas quantidades de electricidade. Se nos dissessem que a lei de

Faraday se applicava sómente ao electrodo negativo, responderiamos que, nesse caso, a mesma quantidade de electricidade produziria effeitos differentes nas diversas partes do circuito.

Além de isto, a electrolyse dos saes ammoniacaes mostra que a cada equivalente de electricidade correspondem no *cathodo* dois equivalentes de substancia, um de hydrogenio e outro de gaz ammoniaco. Logo neste electrodo o effeito de um equivalente de electricidade é tão variavel como no *anodo*, e, se a lei de Faraday não é applicavel ao primeiro, por motivo semelhante deixará de o ser ao segundo.

Felizmente estas anomalias foram explicadas, e a lei não deixou de ser confirmada. Supponhamos, por exemplo, um equivalente de sulfato de ammonio (a que os dualistas chamariam sulfato de ammonia, ou sulfato de ammoniaco),

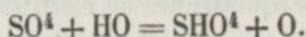
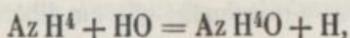


Como é sabido, as duas partes separadas immediatamente pela electricidade são:



a primeira das quaes póde ser considerada como um equivalente do radical electro-positivo, e a segunda como um equivalente do radical electro-negativo. Depois, por uma *acção secundaria* sobre a agua da dissolução, transforma-se

o primeiro em ammonia e hydrogenio, e o segundo em acido sulfurico e oxygenio,



Sem a acção da agua, como os dois radicaes não podem existir no estado de liberdade, desdobrar-se-iam *espontaneamente*, um em gaz ammoniaco e hydrogenio, e o outro em anhydrido sulfurico e oxygenio.

**Lei de Becquerel.** — Já sabemos quaes os corpos que tinham sido sujeitos á acção da corrente electrica até ao apparecimento da lei de Faraday. Como cada um dos dois radicaes em que se dividia o composto entrava na proporção de um equivalente, para um equivalente de composto e para um equivalente de electricidade, não admira que esta lei não seja applicavel aos compostos cujos *íões* entrem na razão de mais de um equivalente cada um; o proprio sr. Faraday considerava taes compostos incapazes de serem electrolysados. Porém as experiencias posteriores mostraram-nos que elles eram electrolysaveis, assim como os primeiros.

Deve-se ao sr. Becquerel a seguinte lei quantitativa, destinada a todas as combinações binarias, comprehendendo tambem nesta classe os oxysaes: *Cada equivalente de electricidade que passa no circuito deposita no electrodo po-*

*sitivo um equivalente do elemento electro-negativo.* Assim: um equivalente de sesqui-chlorureto de ferro  $\text{Fe}^2\text{Cl}^3$  exige tres equivalentes de electricidade para se decompor, e cada um de estes tres equivalentes põe em liberdade um equivalente de chloro; um equivalente bichlorureto de estanho  $\text{SnCl}^2$  exige dois equivalentes de electricidade; etc.

Attendendo agora aos radicaes electro-positivos, vê-se que o numero dos seus equivalentes é, em geral, menor do que o dos equivalentes de electricidade. No primeiro exemplo, um equivalente de ferro é posto em liberdade por tres meios equivalentes de electricidade; no segundo, um equivalente de estanho corresponde a dois equivalentes de electricidade; etc.; mas o mais curioso é que um mesmo elemento pôde exigir mais ou menos electricidade, conforme a natureza da combinação em que se acha, v. g., um equivalente de cobre exige meio equivalente de electricidade no proto-chlorureto  $\text{Cu}^2\text{Cl}$ , um no bichlorureto  $\text{Cu Cl}$ , ou no sulfato  $\text{Cu SO}^4$ ; etc. Porque? É o que a theoria por equivalentes não pôde explicar.

Mais ainda. A agua oxygenada  $\text{HO}^2$  faz excepção á lei de Becquerel, por quanto um equivalente de electricidade desenvolve dois equivalentes do elemento electro-negativo; embora o sr. Becquerel queira explicar o facto comparando este corpo com os oxysaes e  $\text{O}^2$  com o residuo halogenico, cada equivalente do qual exige tambem só um equivalente de electricidade. Para nós a explicação é demasiadamente forçada, motivo por que a rejeitamos; ella mostra apenas que a lei é incompleta, e o que lhe falta para ser com-

pleta é inteiramente extranho á idéa que se faz do *equivalente* em chimica.

Em conclusão, a electrolyse da agua oxygenada é um factó perfeitamente averiguado, e contrario á lei de Becquerel. Quanto á lei de Faraday, já vimos que não se pôde applicar aos compostos de mais de dois equivalentes, ficando então demasiadamente restricta. Portanto é necessario crear uma nova lei de electrolyse quantitativa de sorte que não apresente excepção nenhuma. Tentaremos a solução de este problema no capitulo seguinte; o leitor dirá se o conseguimos ou não.

---

This is a manuscript of the first part of the book. The text is written in a cursive hand and is somewhat faded. The page is numbered 11 at the top center. The text appears to be a continuation of a letter or a treatise, discussing various topics in a detailed manner. The handwriting is consistent throughout the page, and there are some small stains and marks on the paper, particularly towards the bottom. The overall appearance is that of an old, well-preserved document.

## CAPITULO QUARTO

**Affinidade e atOMICIDADE.** — Dá-se em chimica o nome de *affinidade* á força que reúne entre si os átomos, para constituirem a molecula; é uma força de *combinação* e serve tanto para ligar os átomos da mesma natureza, como os de natureza differente; admite-se que a molecula de chloro é constituída por dois átomos, combinados entre si pela *affinidade*, do mesmo modo por que estão combinados o átomo de chloro e o de hydrogenio de que é composta a molecula de acido chlorhydrico.

No estado de liberdade, como sabemos, todo o átomo possui o seu movimento proprio, cuja origem nos é desconhecida, mas cuja existencia nos é revelada pelas propriedades physicas dos corpos, bem como pelos phenomenos que se passam no acto da combinação; sem as propriedades physicas, as propriedades chímicas passar-nos-iam sempre desapercibidas, por isso que ficam fóra da acção dos sentidos.

O movimento proprio dos atomos livres reside nelles, por assim dizer, no estado *latente*; mas, quando se combinam, uma parte da sua *força viva* torna-se *sensivel*, e podemos então medil-a debaixo da fôrma de calor, luz, electricidade, etc.; a outra parte entra na formação do systema, e do movimento de este resultam as propriedades da molecula do composto.

Sejam *A* e *B* dois atomos livres quaesquer, e indague-mos o que succederá, quando chegarem ao contacto as suas esferas de actividade. É evidente que da acção reciproca dos dois movimentos não pôde resultar senão: ou uma aproximação dos atomos, ou um estado de equilibrio, ou, finalmente, uma repulsão. Nos dois ultimos casos, diremos que *A* e *B* não se combinam espontaneamente; no primeiro caso, ou a attracção continúa até ao ponto se formar o systema *AB*, isto é, de os atomos se combinarem, ou não; e, neste caso, tambem não haverá combinação espontanea; mas pôde havel-a, modificando-se o movimento natural dos dois atomos por meio de um movimento comunicado, como: o choque, a luz, a electricidade, o calor, etc.

Consideremos o caso de se combinarem *A* e *B*, quaesquer que sejam os meios a que para isso tenhamos de recorrer, e pondo de parte o modo de acção de estes meios; porque esse estudo levar-nos-ia demasiado longe do nosso proposito.

Já sabemos que, no acto da combinação, uma parte da *força viva* dos atomos passa do estado *latente* ao *sensivel*, emquanto a restante fica residindo na molecula recémfor-

mada. Reciprocamente, para decompor esta, será necessario fornecer-lhe igual quantidade de *força viva*, a qual soffrerá uma transformação inversa, isto é, passará de *sensível* a *latente*. Ora é claro que a decomposição de *AB* será tanto mais difficil ou a molecula tanto mais estavel, quanto maior for esta quantidade de *força viva*. Assim a affinidade entre *A* e *B* será proporcional a esta mesma força. Todavia, para medir a affinidade reciproca de dois corpos simples, não devemos recorrer tão sómente á *força viva* que se manifesta, quando se faz reagir um sobre o outro; porque, sendo os corpos formados de moleculas, e constando estas, em geral, de mais do que um atomo, a combinação propriamente dita será precedida da decomposição das moleculas dos simples, e portanto de uma absorpção de *força viva*; donde resulta que a *força viva* desenvolvida na reacção é realmente uma differença, e a pratica mostra que ella pôde ser nulla, positiva, ou negativa, conforme os corpos de que se trata.

A palavra *atomicidade* serve para designar a propriedade que têm os radicaes de agruparem em volta de si um maior ou menor numero de atomos, referindo-se esta propriedade, não á força mesma que os une (esta é a *affinidade*), mas ao numero dos radicaes combinados.

O atomo de hydrogenio, que se tomou por unidade dos pesos atomicos e dos pesos moleculares, é tambem o termo de comparação para a apreciação das atomicidades. Na

molecula de este corpo existem apenas dois atomos; qual-quer delles está, pois, completamente saturado pelo outro, donde o dizer-se que o hydrogenio é *monoatomico*, isto é, que um dos seus atomos não pôde combinar-se, ao mesmo tempo, com mais do que um atomo do mesmo corpo; e *monoatomicos* serão tambem todos aquelles corpos cujo atomo não se poder combinar com mais do que um atomo de hydrogenio. Se o corpo é incapaz de se combinar directamente com o hydrogenio, combinar-se-á com qualquer outro já conhecido como *monoatomico*, e applicar-se-á a mesma regra. Os corpos cujo atomo pôde ligar-se, ao mesmo tempo, a dois atomos *monoatomicos* chamam-se *diatomicos*; *triatomicos* os que podem combinar-se com tres atomos *monoatomicos*; e assim por diante. Quanto aos radicaes compostos, a atomicidade affere-se exactamente pelas mesmas regras que nos simples atomos.

Em geral, a atomicidade dos radicaes, simples ou compostos, apresenta-se com um valor variavel nas diversas combinações em que elles entram; assim: o iodo, que funciona quasi sempre como monoatomico, tem uma ato-

micidade tripla na triacetina de iodo  $I \begin{cases} OC^2H^3O \\ OC^2H^3O \\ OC^2H^3O \end{cases}$ ; o azote,

que entra como triatomico na maior parte dos seus compostos, figura em alguns como pentatomico; etc. Portanto a atomicidade, posto que seja uma propriedade fundamental dos radicaes, manifesta-se nas combinações, com um valor

variavel, e relativo á natureza dos outros radicaes que entram na mesma combinação.

Alguns auctores ligam uma grande importancia á atomicidade maxima de cada corpo, tem-se até feito d'ella o fundamento da maior parte das classificações modernas em chimica; mas, como nós aqui precisamos principalmente de considerar a atomicidade local, é segundo esta que chamaremos, dora ávante, monoatomicos, diatomicos..., aos radicaes.

*Lei electrolytica.* — Como não é nosso proposito o tratarmos neste nosso trabalho da intrincada questão da unidade de materia, limitar-nos-emos a admittir que *os atomos chimicos são aggregados de atomos elementares* (1), eguaes entre si e dotados todos da mesma quantidade de *força viva*, e supponhamos, o que é o mais natural, que estas combinações elementares ou *condensações* seguem exactamente as mesmas leis que regem as combinações dos atomos chimicos.

É provavel que os atomos elementares não sejam outra cousa senão as particulas do *ether*, que enche os espaços inter-moleculares de todos os corpos, e para o qual não ha vasio realisavel. Não se diga, pois, que o *ether* não tem peso ou que é *imponderavel*, diga-se antes que não se póde pesar ou que é *impesavel*; porque, se fosse possivel obter

---

(1) *Theses de Philosophia Natural* que me propuz defender no Acto de Conclusões Magnas — Primeira repartição, th. 1.<sup>a</sup>

um espaço em que elle não existisse, succeder-lhe-ia o que já succedeu ao ar atmospherico, o qual foi durante muito tempo considerado como imponderavel. As particulas da *materia elementar* obedecem realmente á acção da *gravidade* e são a origem do peso dos atomos chimicos, crescendo este, provavelmente, na razão directa do numero de atomos elementares que entram na composição dos mesmos atomos chimicos.

Tomemos agora um atomo elementar  $\alpha$  e condensemolo successivamente com outros atomos elementares  $\beta, \gamma, \dots$ . No acto da primeira condensação, cada um dos atomos  $\alpha, \beta$ , perde uma fracção  $\frac{m}{n}$  da sua *força viva*  $f$ , e, neste caso, a força que liga os dois atomos será representada por  $2 \frac{m}{n} f$ , sendo

$$2 f \left( 1 - \frac{m}{n} \right) \dots \dots \dots (A)$$

a *força viva* que fica existindo no systema  $\alpha\beta$ .

Se vier um terceiro atomo  $\gamma$  combinar-se com o grupo já formado, perderá, do mesmo modo, a força  $\frac{m}{n} f$  para entrar em combinação, enquanto o grupo  $\alpha\beta$  perde a mesma fracção  $\frac{m}{n}$  da sua força, ou  $2 f \left( 1 - \frac{m}{n} \right) \frac{m}{n}$ ; e

a *força viva* do novo systema será

$$\begin{aligned}
 & 2f\left(1 - \frac{m}{n}\right) + f - 2f\left(1 - \frac{m}{n}\right)\frac{m}{n} - \frac{m}{n}f \\
 = & 3f\left(1 - \frac{m}{n}\right) - 2f\left(1 - \frac{m}{n}\right)\frac{m}{n} \dots\dots\dots (B).
 \end{aligned}$$

Similhantermente, para representar a *força viva* do systema  $\alpha\beta\gamma\delta$  teriamos

$$\begin{aligned}
 & 3f\left(1 - \frac{m}{n}\right) - 2f\left(1 - \frac{m}{n}\right)\frac{m}{n} \\
 + & f - \left[3f\left(1 - \frac{m}{n}\right) - 2f\left(1 - \frac{m}{n}\right)\frac{m}{n}\right]\frac{m}{n} - \frac{m}{n}f \\
 = & 4f\left(1 - \frac{m}{n}\right) - 5f\left(1 - \frac{m}{n}\right)\frac{m}{n} + 2f\left(1 - \frac{m}{n}\right)\left(\frac{m}{n}\right)^2 \dots (C).
 \end{aligned}$$

Sem levar este calculo mais por diante, por não ser necessario, as expressões (A), (B) e (C) mostram-nos que a *força viva* dos systemas a que ellas correspondem, qualquer que seja o valor de  $\frac{m}{n}$ , não cresce tão rapidamente como a massa. Portanto, se attendermos ao numero pro-

digioso de condensações que se operaram na formação pelo menos, da maior parte dos átomos químicos, e a *força viva* de que estes últimos parecem, ainda assim, ser dotados, somos levados a crer que  $\frac{m}{n}$  é uma fracção muito pequena, o que nos auctorisa a considerar praticamente nulos todos os termos de (A), (B), (C), do segundo por diante. Assim, a *força viva* de um grupo de  $i$  átomos elementares, será igual a

$$F_i = i f \left( 1 - \frac{m}{n} \right) - [2 + 3 + 4 + \dots + (i-1)] f \left( 1 - \frac{m}{n} \right) \frac{m}{n};$$

donde se conclue que os átomos elementares se irão condensando, e a *força viva* crescendo, até um maximo correspondente a  $i = \frac{n}{m}$ .

Este maximo representa o estado de summa perfeição do atomo químico, aquelle em que o seu peso já não augmenta nem diminue, por isso mesmo que se acha em equilibrio com os átomos elementares que o cercam, emfim, o estado em que os átomos químicos se nos manifestam, na grande variedade das suas combinações. Então, a *força viva*, assim como o peso de cada atomo, depende do valor da fracção  $\frac{m}{n}$  ou, o que é o mesmo, do arranjo dos átomos elementares que o constituíram. Ora, sendo este arranjo representado chimicamente pela atomicidade, fica

evidente que a *força viva* do atomo, e portanto a força de combinação entre dois atomos, ou dois radicaes, é função da atomicidade de estes e é independente do peso da molecula; sendo este peso tambem uma função da natureza de cada um dos atomos componentes. Donde se conclue que: *A força necessaria para dissociar uma molecula composta é a mesma que dissocia outra qualquer molecula composta, com tanto que os radicaes de uma sejam de atomicidade equal aos da outra*; ou, em relação ás decomposições electro-chimicas: *As quantidades de electrolyse effectuadas por uma mesma quantidade de electricidade em duas substancias cujos iões tinham a mesma atomicidade estão entre si como os pesos das duas moleculas respectivas*. Assim, quando uma corrente atravessa dois voltametros contendo o primeiro uma solução de sulfato ferrico  $(\text{Fe}^{2})^{\text{VI}} (\text{SO}^4)^3$ , e o segundo uma solução de sulfato de aluminio  $(\text{Al}^2)^{\text{VI}} (\text{SO}^4)^3$ , os pesos de cada electrolyto decompostos em cada instante estão entre si como os respectivos pesos moleculares.

Posto isto, se numa das duas moleculas, na segunda por exemplo, substituirmos o aluminio pelo zinco, é claro, em virtude do principio precedente, que a mesma quantidade de electricidade decomporá o grupo  $\text{Zn}^3 (\text{SO}^4)^3$ , equal a tres moleculas de sulfato de zinco  $\text{Zn}'' \text{SO}^4$ ; substituindo o aluminio ou o zinco pelo potassio, teriamos o grupo  $\text{K}^6 (\text{SO}^4)^3$ , equal a tres moleculas de sulfato de potassio  $\text{K}^2 \text{SO}^4$ ; substituindo neste ultimo o residuo halogenico do acido sulfurico pelo do acido azotico, formariamos

seis moleculas de azotato de potassio  $\text{KAzO}_3$ , as quaes, similhantemente, seriam electrolysadas por uma quantidade egual á que decompoz a molecula de sulfato de aluminio; etc. Em resumo, a mesma quantidade de electricidade que decompõe uma molecula de sulfato ferrico ou aluminico decompõe tres moleculas de sulfato de zinco ou de potassio, ou seis de azotato de potassio, etc. Logo: *As quantidades de electrolyse effectuadas por uma dada quantidade de electricidade em dois ou mais electrolytos são directamente proporcionaes aos pesos das duas especies de moleculas, e inversamente proporcionaes á atomicidade que os iões tinham em cada molecula*; o que se exprime pela seguinte fórmula:

$$Q = k \frac{P_o}{a},$$

em que  $P_o$  é o peso da molecula de um composto qualquer, e  $a$  a atomicidades os iões.

Do mesmo modo, suppondo que a molecula de hydrogenio puro póde ser decomposta pela corrente, e applicando a fórmula á quantidade  $Q_1$  de este gaz que seria electrolysada pela mesma quantidade de electricidade, teriamos, designando por  $p_o$  o peso do atomo:

$$Q_1 = k \frac{2p_o}{4},$$

de cuja comparação com a primeira resulta :

$$E = \frac{2Q}{Q_1} = \frac{P_o}{a} = \frac{P}{a} \dots\dots\dots (K),$$

sendo  $P$  o peso molecular do electrolyto.

A quantidade de electricidade que decompõe o peso  $E$  de electrolyto é aquillo a que Faraday chamava *equivalente de electricidade*; mas nós chamar-lhe-emos daqui por diante *electro-atomia*, nome que recorda melhor a sua significação e que tem, de mais a mais, a vantagem de não nos trazer á memoria a velha theoria dos equivalentes.

A fórmula (K) symbolisa, pois, uma nova lei electrolytica, applicavel a todo e qualquer composto, e isenta dos inconvenientes que notámos nas dos srs. Faraday e Becquerel. Podemos enuncial-a assim: *Cada electro-atomia decompõe uma fracção de peso molecular cujo numerador é a unidade, e cujo denominador é igual á atomicidade que tinha cada um dos dois iões*. Daremos alguns exemplos:

A molecula da agua  $H^2O$  decompõe-se no radical diatomico  $O''$  e  $H^2$ , que equival a outro radical diatomico; portanto exigirá duas *electro-atomias* para se decompor. A molecula da agua oxygenada  $H^2O^3$  exigirá, do mesmo modo, duas *electro-atomias*, porque o radical  $O^2$  tem a mesma atomicidade que um só atomo de oxygenio. Igual numero de *electro-atomias* exigiriam ainda as moleculas hypotheticas  $H^2O^3$ ,  $H^2O^4$ , . . . .  $H^2O^n$ .

A molecula de chlorureto ferrico  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$ , decompondo-se em  $(\text{Fe}^2)^{\text{vi}}$  e  $\text{Cl}^6$ , ou a de sulfato ferrico, que se decompõe em  $(\text{Fe}^2)^{\text{vi}}$  e  $(\text{SO}^4)^3$  precisariam de seis *electro-atomias* para se electrolysarem. E assim para os demais compostos.

**Passagem da electricidade nos liquidos.** — A *conductibilidade*, para nós, é a propriedade que têm as substancias de deixarem transmittir-se o movimento electrico atravez da sua massa; a *resistencia á passagem* não é mais do que o effeito da reacção a essa transmissão. O estado de *tensão* provém de se accumular o movimento em um ponto, em virtude de um obstaculo que se acha interposto na sua passagem, tal como o encontro de um meio menos conductor do que o primeiro.

Distinguem-se ordinariamente duas especies de conductibilidade electrica, a saber: a conductibilidade *physica*, que se dá, por exemplo, nos fios metallicos que ligam os pólos das pilhas; e a conductibilidade *chimica*, que se manifesta atravez de um electrolyto em via de decomposição. Tentaremos esclarecer um pouco a idéa theorica que se deve ligar a estas duas especies de conductibilidade, embora ellas nos pareçam separadas por diferenças menos profundas do que geralmente se crê.

Supponhamos, por commodidade, que as moleculas de um conductor interpolar se acham reduzidas a uma série linear, collocada entre os pólos do electro-motor. A primeira molecula que é influenciada pela acção da corrente recebe, no primeiro instante, uma certa quantidade de *força viva*, que a deixa em desequilibrio a respeito das

visinhas, donde a transmissão de uma parte desta força á molecula immediata, desta á seguinte, e assim por diante; mas, enquanto isto se produz, uma nova quantidade de *força viva* é transmittida á primeira molecula da serie, e a propagação renova-se como no primeiro instante; etc. Tal é, em resumo, o que parece realizar-se nos conductores metallicos e, em geral, nos chamados *conductores de primeira ordem*. Comtudo notámos mais de uma vez que, além de estes phenomenos transitorios da propagação do movimento electrico, a observação tem descoberto nesta especie de conductores mudanças permanentes na estrutura dos fios.

Nos *conductores de segunda ordem* a *força viva* da corrente compromette o equilibrio dos atomos dentro de cada molecula, e estas dissociam-se; mas, como se seguem immediatamente as  $n-1$  combinações dos radicaes intermedios, a força que falta realmente é apenas a que foi empregada na decomposição de uma molecula.

Pergunta-se agora, além da força empregada na decomposição, haverá alguma parte da corrente que passe por conductibilidade physica?

De um lado temos os srs. Faraday, Foucault, Masson, etc., que admittem a passagem, por conductibilidade physica, de uma parte, embora muito pequena, da electricidade total; do outro, os srs. Buff, Soret, de La Rive, etc., parece quererem deduzir das suas experiencias que *toda* a electricidade da corrente é empregada no trabalho da electrolyse.

Os partidarios da primeira opinião citam, entre outros

factos, a passagem de correntes fracas atravez de alguns electrolytos durante um tempo bastante longo, sem se notar a menor parcella de substancia decomposta, apesar de haver um desvio sensivel no galvanometro. Mas quem nos diz que, neste caso mesmo, não houve decomposição? Podia havel-a, comtante que fosse em dose muito pequena. E, com effeito, os que defendem a segunda opinião observam que, por mais fracas que sejam as correntes, os electrodos se polarisam, e que, por conseguinte, existe electrolyse para produzir esta polarisação.

Demais, como justamente diz o sr. Becquerel, que necessidade temos de suppor simultaneos estes dois modos de transmissão? Podem elles perfeitamente ser successivos, transmittindo-se uma pequenissima fracção de electricidade antes de começada a electrolyse, e empregando-se dahi por diante toda a *força viva* da corrente em operar a decomposição.

Foi unicamente como complemento do nosso trabalho que apresentámos este esboço da questão da passagem da electricidade nos liquidos, mas, somos forçados a deixal-a no mesmo pé em que a encontrámos, isto é, sem uma solução satisfactoria; o que aliás nada influirá nas theorias electrolyticas, porisso que as leis da electrolyse quantitativa não exigem que *toda a força viva* da corrente seja consumida na acção chimica, basta que *uma parte* sómente o seja, e que esta parte seja proporcional á *força viva* da corrente.

FIM.

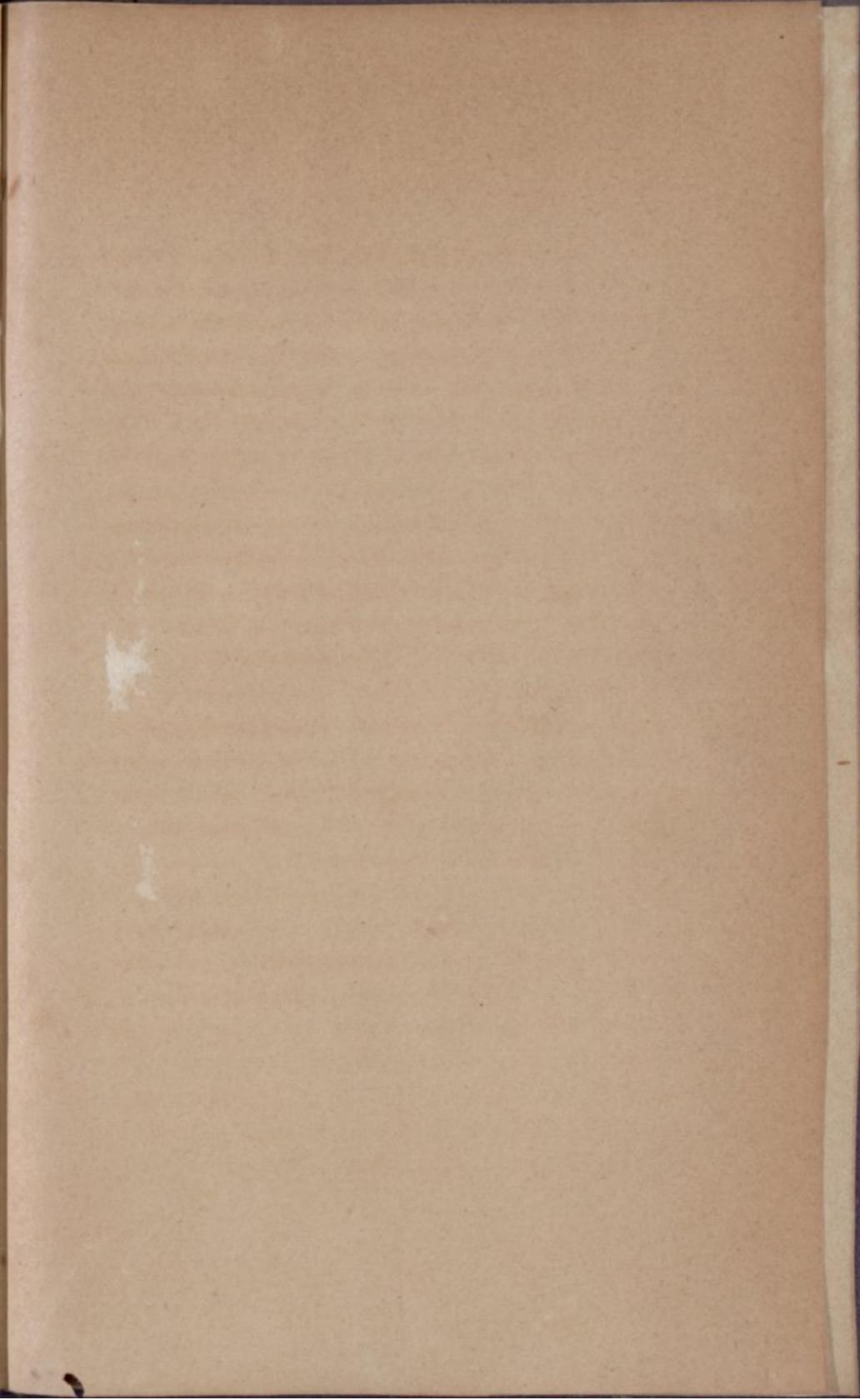
# INDICE

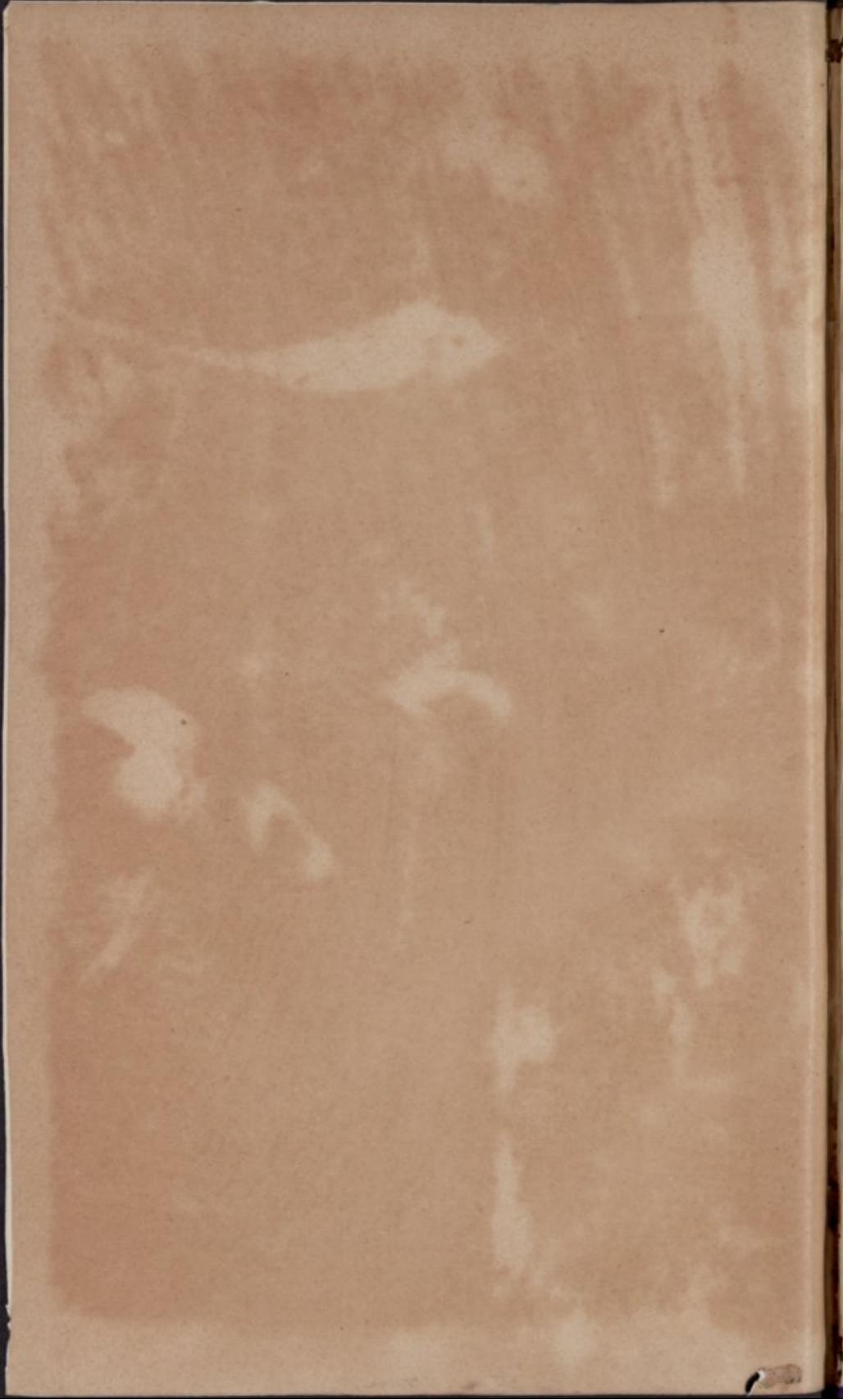
	Pag.
PRELIMINARES .....	7
CAPITULO PRIMEIRO .....	9
Circumstancias que influem na electrolyse .....	10
Chloruretos, bromuretos, ioduretos .....	12
Agua, oxydos, sulfuretos .....	13
Saes oxygenados .....	15
Substancias organicas .....	20
Theoria de Grothuss .....	20
Considerações theoricas .....	22
CAPITULO SEGUNDO .....	27
Misturas .....	27
Influencia do meio dissolvente .....	28
Phenomenos de transporte .....	30
Anomalias apparentes nas quantidades relativas dos iões ..	36
CAPITULO TERCEIRO .....	41
Proporcionalidade do trabalho chimico á quantidade de electricidade, e á intensidade da corrente .....	41
Egualdade da acção chimica nas differentes partes do cir- cuito .....	43
Considerações sobre o modo de montar a pilha .....	45
Lei de Faraday .....	47
Objecções á lei de Faraday .....	51
Lei de Becquerel .....	53
CAPITULO QUARTO .....	57
Affinidade e atomicidade .....	57
Lei electrolytica .....	61
Passagem da electricidade nos liquidos .....	68

---

## ERRATAS

<i>Pag.</i>	<i>Lin.</i>	<i>Erro</i>	<i>Emenda</i>
29	21	porção ;	divisão ;
33	2	Assim	Assim,
36	9	concorrem	concorram
•	13	acido	acido,
45	21	numeros	numero







60984 81800



1879 G. GUIMARÃES - DISSERTEÇÃO DE GRADUAÇÃO EM FILOSOFIA