

curamos evitar o inconveniente cobrindo essa parte da lâmina com uma substância que evitasse o contacto do ar. Era necessário escolher para isso uma substância perfeitamente neutra, inatacável pelas soluções alcalinas dos sais cúpricos, e que aderisse fortemente ao metal; de entre várias, reconhecemos que a que dava melhores resultados era a parafina. Os resultados obtidos foram muitíssimo satisfatórios, e foi com os eléctrodos assim preparados que fizemos todas as nossas observações.

Resumindo: para preparar um eléctrodo de cobre opera-se do seguinte modo: corta-se uma lâmina de cobre de 10 a 15^{mm} de largura e 5 a 8^{cm} de comprimento; utilizamos para êste fim uma folha de cobre electrolítico, de 0^{mm},1 de espessura, fornecido pela casa KAHLBAUM, de Berlim; nessa lâmina fazem-se dois pequenos entalhes de modo a ficar, no sentido da sua maior dimensão, um pequeno prolongamento (fig. 5), onde se liga um borne. Feito isto, curvam-se ligeiramente as extremidades da lâmina e mergulha-se a parte média numa pequena cápsula contendo parafina fundida, de modo que só a região correspondente à parte tracejada da fig. 5 fique parafinada. Depois de solidificada a parafina, mergulha-se durante um ou dois segundos a parte inferior da lâmina, até meio da região parafinada, numa solução não muito concentrada de nitrato mercuroso a que se adicionou um volume igual de ácido azótico conc.; neste banho, o óxido de cobre que cobria a parte inferior não parafinada da lâmina dissolve-se, e esta fica já ligeiramente amalgamada.

Lava-se com um esguicho de água destilada para eliminar o excesso de ácido, passa-se por uma solução diluída de ácido sulfúrico, e mergulha-se em mercúrio puro; depois de aí permanecer uns instantes retira-se, e vê-se se a camada de amálgama está homogênea.

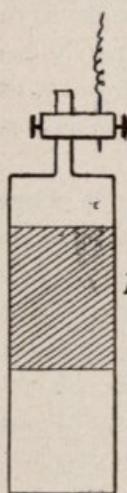


Fig. 5

Se, como sucede por vezes, fica ainda um ou outro ponto por amalgamar, friciona-se essa parte da lâmina com um papel de filtro, e repetem-se as mesmas operações já descritas.

A lâmina deve conservar-se no mercúrio até ao momento de ser empregada.

Quando o vaso que contém a solução onde deve mergulhar o eléctrodo está pronto a recebê-lo, retira-se a lâmina de mercúrio, passa-se rapidamente numa solução diluída de ácido sulfúrico para dissolver algum óxido de cobre que se tenha formado, e lava-se com um esguicho de água destilada recentemente fervida para eliminar o ácido; seca-se entre dois papéis de filtro, não só a parte amalgamada, mas também a parte parafinada que porventura tenha sido humedecida durante as operações anteriores, tendo o cuidado de não ferir a parafina pondo a descoberto o metal; em seguida, apertando bem entre dois papéis de filtro secos a parte amalgamada, friciona-se para tirar mecânicamente qualquer porção de óxido que se tenha formado; o óxido elimina-se assim com muita facilidade porque êle nunca adere ao amálgama, a não ser passado muito tempo.

Feito isto, introduz-se o eléctrodo na solução e procede-se à medida da diferença de potencial. Todas estas operações descritas, desde que se retira a lâmina do mercúrio até à sua introdução na solução, devem ser feitas com rapidêz para evitar, quanto possível, a formação do óxido de cobre à superfície do eléctrodo.

Depois de se medir a força electromotriz, retira-se o eléctrodo da solução, lava-se com um esguicho de água, mergulha-se uns segundos numa solução diluida de ácido sulfúrico diluido, lava-se novamente com água destilada e mergulha-se no mercúrio, onde permanece até ser necessário para outra medida.

Dêste modo, um mesmo eléctrodo serve para uma série de experiências.

Como dissemos já, as diferenças de potencial entre os eléctrodos amalgamados e as soluções cúpricas são constantes durante um tempo bastante longo (passados 10 minutos, nota-se a variação de 1 até 2 milésimas do *volt*, o máximo).

Contudo, só podíamos ter confiança nos valores achados depois de verificarmos que os resultados obtidos com estes eléctrodos eram comparáveis, isto é, que várias lâminas amalgamadas apresentavam, em relação a uma mesma solução cúprica, a mesma diferença de potencial. Sob êste ponto de vista ainda os resultados obtidos foram excelentes. No quadro seguinte figuram os valores da diferença de potencial entre vários eléctrodos e uma solução de sulfato de cobre 0,0494 N; os diferentes eléctrodos diferiam uns dos

outros pela extensão da parte amalgamada e pelo tempo de permanência no mercúrio.

Eis os resultados:

Número dos eléctrodos	Diferenças de potencial	Diferenças da média
1	0,562	- 0,001
2	0,565	+ 0,002
3	0,563	0
4	0,563	0
5	0,564	+ 0,001

Como se vê a concordância é muitíssimo satisfatória.

Uma outra questão de que tratamos foi verificar se os resultados fornecidos por um eléctrodo, depois de ter servido várias vezes, concordavam com os que o mesmo eléctrodo deu imediatamente depois da sua preparação; ainda a êste respeito se deu perfeita concordância.

Para êste fim, medimos a diferença de potencial entre um eléctrodo e a solução de sulfato de cobre 0,0494 N; em seguida fizemos várias determinações com o mesmo eléctrodo mergulhado em diferentes soluções cupriamoniacais, e no fim dessa série de determinações (cada série compreendia 6 a 8 medidas) determinamos novamente a diferença de potencial entre êle e a mesma

solução de sulfato de cobre 0,0494 N; os resultados obtidos foram os seguintes:

Número do eléctrodo	Diferença de potencial no princípio da série	Diferença de potencial no fim da série	Diferenças
1	0,562	0,562	0
3	0,563	0,564	+ 0,001
4	0,563	0,563	0

As nossas medidas de diferenças de potencial resumiram-se quási exclusivamente a determinações de diferenças de potencial isoladas; as medidas da força electromotriz de elementos de concentração foram em número relativamente menor.

Material experimental. — A princípio empregamos para vasos dos elementos de concentração o modelo de NERNST (fig. 3): dois tubos verticais de vidro, fechados na parte inferior, de cerca de 2^{cm} de diâmetro e 7^{cm} de altura, ligados por um tubo quási capilar, inclinado.

Para utilizar êste vaso de modo a evitar tanto quanto possível a mistura das duas soluções é conveniente deitar primeiramente a solução mais densa no tubo que corresponde ao da direita da fig. 3, isto é, naquele onde o capilar se abre a maior altura; o nível da solução deve quási rasar a abertura do capilar.

Em seguida deita-se a solução menos densa no tubo

da esquerda até passar pelo capilar e se sobrepôr à solução contida no outro tubo.

A experiência mostrou-nos, porém, que o modelo de NERNST apresentava vários inconvenientes práticos; efectivamente, succede por vezes que, quando se lança a solução mais densa, o seu nível, por descuido, ultrapassa a abertura do capilar e desce por êle até ao outro tubo, destinado à outra solução, obrigando a uma nova lavágem e secágem do vaso. Além disso, é muitas vezes necessário, numa série de experiências, comparar uma solução com várias outras; e o dispositivo de NERNST obriga a empregar sempre, para cada determinação, novas soluções.

Em virtude dêstes inconvenientes, modificamos ligeiramente a disposição de NERNST: os dois tubos de vidro, em vez de comunicarem por meio do capilar a êles soldado, comunicam por meio de um tubo, igualmente quási capilar, dobrado duas vezes em ângulo recto (fig. 4) e cheio duma das soluções contida num dos vasos do elemento de concentração. Os dois tubos, colocados num suporte apropriado, análogo aos suportes para tubos de ensaio, funcionam independentemente um do outro, e apenas é necessário ter cuidado de, antes de colocar o capilar de comunicação, verificar que o nível das soluções nos dois tubos esteja à mesma altura, o que se consegue facilmente rasando com a vista a parte superior dos meniscos.

Esta disposição evita quási completamente a difusão das duas soluções porque basta que o capilar as faça comunicar apenas durante o tempo necessário para

fazer a medida da diferença de potencial; feita essa medida, retira-se o capilar, e as soluções servem para novos elementos de concentração.

Porém, a quasi totalidade das nossas determinações

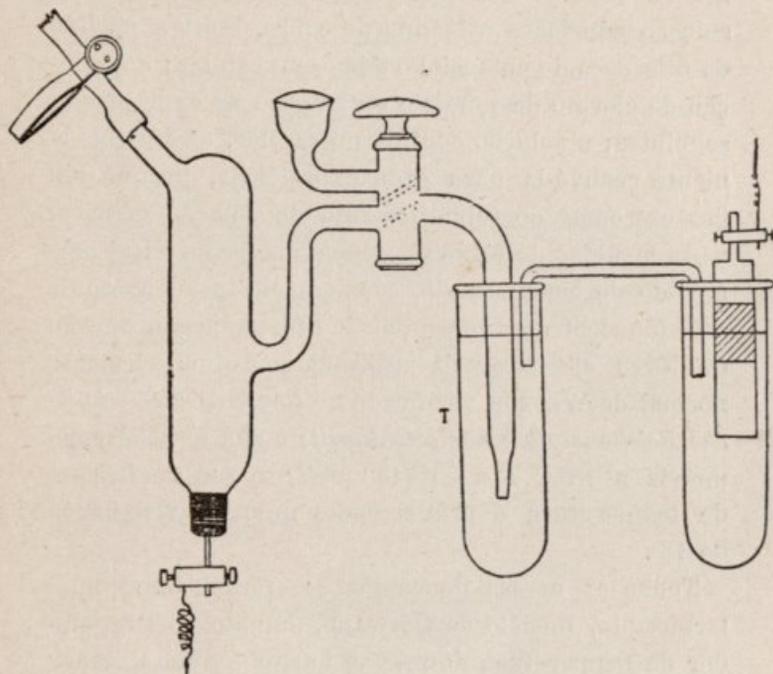


Fig. 6

consistiram na medida de diferenças de potencial isoladas entre uma lâmina de cobre amalgamada e soluções cúpricas ou cupriamoniacais; para este fim utilizamos o eléctrodo decinormal de clorêto mercurioso, preparado como indicamos a pág. 44; a disposição é a

da fig. 6. A ponta do eléctrodo decinormal mergulha num vaso contendo uma solução decinormal de cloreto de potássio, e êste é posto em comunicação, por meio do tubo capilar dobrado em ângulo recto e contendo igualmente $KCl^{N/10}$, com o segundo vaso onde está a solução cúprica e a lâmina de cobre. Feita a medida da diferença de potencial, retira-se o capilar; e a solução de cloreto de potássio serve para as experiências seguintes; a solução contida no capilar, essa é conveniente renová-la para cada experiência, porque um dos extremos do tubo fica sujo da solução cúprica.

As medidas de força electromotriz foram feitas pelo método de compensação, servindo de instrumento de zero um electrómetro capilar de LIPPMAN; como padrão de força electromotriz utilizamo-nos dum elemento normal de WESTON verificado no *Physikalisch-Technische Reichanstalt (Charlottenburg)*; a sua força electromotriz a $18^{\circ}C$ é $\pi = 1,0188$ volt; o seu coeficiente de temperatura é praticamente nulo na visinhança de 18° .

Todas as nossas determinações foram feitas num termostato, modelo de OSTWALD, munido dum regulador de temperatura do mesmo auctor e dum agitador de palhetas movido por um motor de ar quente; para líquido regulador escolhemos o clorofórmio, atendendo à sua pequena capacidade calorífica e grande coeficiente de dilatação. A temperatura do banho no termostato era indicada por um termómetro de vidro normal, graduado em décimas de gráu. O regulador de temperatura foi disposto para que o líquido no ter-

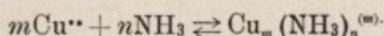
mostato se conservasse a 18°; as variações nunca excederam 0°,1.

O termómetro, nas vizinhanças de 18°, foi comparado com um termómetro padrão verificado no *National Physical Laboratory*.

Os productos empregados (sulfato de cobre, amoníaco e cobre em lâmina) foram fornecidos pela casa KAHLBAUM, de Berlim, garantidos como productos puros.

Massa activa do amoníaco. — Antes de apresentarmos os resultados das nossas experiências, necessitamos de fazer algumas considerações sôbre uma particularidade do amoníaco.

Como se sabe, a constante do equilíbrio



é dada pela expressão

$$K = \frac{[\text{Cu}^{**}]^m [\text{NH}_3]^n}{[\text{Cu}_m(\text{NH}_3)_n^{(m)}]}.$$

Nesta relação, os diversos factores representam as *massas activas* das substâncias que entram na reacção. Ora, como fez notar ARRHENIUS, a concentração duma substância em solução nem sempre representa a sua massa activa; com o amoníaco dá-se precisamente êsse caso.

Quando uma das substâncias que figura num equi-

líbrio é um gaz, sabe-se que a sua massa activa é proporcional à concentração ou, o que é o mesmo, à pressão do gaz. Se a reacção se passa em solução e se esse gaz se dissolve segundo a lei de HENRY, a sua massa activa será proporcional à concentração na solução; mas se o gaz não obedece áquella lei, então já a massa activa não é proporcional a essa concentração mas sim à tensão parcial desse gaz na solução. Esta conclusão não é mais do que uma consequência da seguinte lei, enunciada por OSTWALD (1): *quando duas fases existem em equilibrio, cada uma delas pode substituir a outra em qualquer equilibrio sem o modificar, e portanto tem a mesma massa activa.*

Estando pois o amoníaco em equilibrio com a sua solução aquosa, a massa activa do amoníaco dissolvido é proporcional à concentração do amoníaco no estado gazoso, isto é, à tensão parcial do gaz nas suas soluções aquosas. Não é porém prático, sempre que se pretendesse determinar a massa activa duma solução amoniaca, medir a tensão do amoníaco; seria muito mais vantajoso exprimir essa massa activa em função da concentração do amoníaco dissolvido.

Eis como chegamos a relacionar essas duas grandezas; segundo a lei de OSTWALD, temos:

$$\frac{p}{\mu} = k \quad (a)$$

(1) *Allgemeinen Chemie*, II, 2,359.

onde p é a tensão parcial do amoníaco numa solução aquosa e μ a sua massa activa na mesma solução. Se o amoníaco obedecesse à lei de HENRY, μ seria igual à concentração da solução; mas, como o seguinte quadro mostra, a relação entre a tensão parcial do amoníaco nas suas soluções aquosas e a concentração do amoníaco dissolvido aumenta com essa concentração (1).

Conc. do amoníaco nas sol. aq. c	Tensão parcial do amoníaco p	$\pi = \frac{p}{c}$
0,456	5,97	13,1
0,5	6,50	13
0,702	9,35	13,3
1	13,45	13,45
3,22	48,5	15,1
6,3	120,1	19,1
8,26	173,9	21,1

Como êstes números claramente mostram, a relação $\frac{p}{c}$ cresce muito com c ; portanto, a massa activa do amoníaco variará também com a sua concentração na solução. Nada de positivo sabemos a respeito da função que liga c e μ ; mas, aumentando a massa activa com a concentração, suporêmos que essas duas grandezas

(1) Os números da tabela são tirados, parte do artigo de W. GAUS, já citado (*Zeit. anorg. chem.* 25, 236 (1900) e os restantes dum artigo de G. BODLÄNDER e R. FITTIG.. *Zeit. phys. chem.* 39, 600 (1902).

estão relacionadas pela expressão mais simples que traduz essa dependência, isto é, a massa activa obtem-se adicionando à concentração um termo proporcional ao quadrado da mesma concentração. Portanto, temos:

$$\mu = c + ac^2 = c(1 + ac) \quad (b)$$

e substituindo em (a), temos,

$$\frac{p}{c} = k(1 + ac) = k + kac \quad (c)$$

Resta pois conhecer os valores de k e a . Para simplificar façamos

$$\left. \begin{aligned} \pi &= \frac{p}{c} \\ l &= ka \end{aligned} \right\} \quad (d)$$

teremos então

$$\pi = k + lc$$

e tudo se reduz a determinar k e l . Para isso podemos recorrer ao método dos menores quadrados.

Conhecendo os valores de π que correspondem a vários valores de c , obtem-se um sistema de equações da forma

$$\left. \begin{aligned} \pi_1 - k - lc_1 &= 0 \\ \pi_2 - k - lc_2 &= 0 \\ \dots &\dots\dots\dots \\ \pi_n - k - lc_n &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (e)$$

onde $c_1, c_2 \dots c_n$ representam as concentrações das soluções de amoníaco para as quais se conhecem os valores correspondentes de π . Demonstra-se que os valores mais prováveis de k e l satisfazem ao sistema

$$\frac{\partial \Sigma [\pi_i - k - lc_i]^2}{\partial k} = 0$$

$$\frac{\partial \Sigma [\pi_i - k - lc_i]^2}{\partial l} = 0$$

ou

$$\Sigma [\pi_i - k - lc_i] = 0$$

$$\Sigma c_i [\pi_i - k - lc_i] = 0$$

ou ainda, sendo n o número de equações do sistema (e),

$$\left. \begin{aligned} kn + l \Sigma c_i &= \Sigma \pi_i \\ k \Sigma c_i + l \Sigma c_i^2 &= \Sigma \pi_i c_i \end{aligned} \right\} \quad (f).$$

A resolução dêste sistema far-nos há conhecer k e l ; os valores obtidos serão tanto mais prováveis quanto maior fôr n . Infelizmente, as medidas das tensões parciais do amoníaco das suas soluções aquosas não são muito numerosas, — que nós saibamos. Apenas conseguimos obter 7 dados numéricos, um correspondente à concentração normal, 3 correspondentes a concentrações inferiores e outros 3 correspondentes a concentrações superiores. Como para concentrações inferiores à normal é pequena a variação de π , o que não sucede

para as concentrações superiores, julgamos vantajoso não misturar as duas séries de valores e calcular duas relações. Procedendo assim, tomando os quatro primeiros dados numéricos do quadro de pag. 124, obtemos, por meio do sistema (*f*),

$$k = 12,71$$

$$l = 0,76$$

e portanto,

$$a = 0,06$$

e substituindo em (*b*) e (*c*)

$$\left. \begin{aligned} \mu &= (1 + 0,06 c) c \\ p &= 12,71 (1 + 0,06 c) c \end{aligned} \right\} \quad (15).$$

Para concentrações superiores à normal os quatro últimos dados numéricos do quadro dão, pelo mesmo processo,

$$k = 12,07$$

$$l = 1,09$$

e por conseguinte

$$a = 0,09$$

o que conduz a

$$\left. \begin{aligned} \mu &= (1 + 0,09 c) c \\ p &= 12,07 (1 + 0,09 c) c \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Os valores fornecidos pelas fórmulas (15) e (16) concordam regularmente com os resultados experimentais, como mostra o seguinte quadro :

c	0,456	0,50	0,702	1	3,22	6,3	8,26
<i>p</i> calc.	5,95	6,55	9,30	13,47	50,13	119,16	173,81
<i>p</i> obs.	5,97	6,50	9,35	13,45	48,5	120,1	173,90

Composição do ião complexo de cobre e amoníaco.—

Como já vimos, a determinação da fórmula do ião complexo de cobre-amoniaco pelo método electrométrico reduz-se a encontrar os valores numéricos da relação $\frac{n}{m}$ e do coeficiente *m*.

Para determinar *m*, é necessário, como já dissemos, determinar a força electromotriz de elementos de concentração cujas soluções sejam igualmente concentradas em amoníaco e diversamente concentradas em cobre, fazendo o cálculo por meio da fórmula (14). As nossas experiências foram feitas à temperatura de 18° C; portanto, sabendo-se que o ião Cu⁺⁺ é bivalente, a constante γ da fórmula (14) terá o seguinte valor [Cf. fórmula (5)]

$$\gamma = 0,0001 \times 291 = 0,0291,$$

e a fórmula (14) escrever-se há

$$\pi = \frac{1}{m} \cdot 0,0291 \log \frac{C_{(1)} \alpha_{(1)}}{C_{(2)} \alpha_{(2)}}.$$

Nesta fórmula $\alpha_{(1)}$ e $\alpha_{(2)}$ representam os graus de dissociação do sal complexo correspondentes às concentrações $C_{(1)}$ e $C_{(2)}$.

Ora essas quantidades não são conhecidas; aceitando porém, as ideias de ABEGG e BODLÄNDER, expostas no Cap. IV, podemos calcular com aproximação suficiente os valores de α . Efectivamente, segundo os princípios expostos, presume-se — e a experiência confirma-o até certo ponto — que a electroafinidade do ião Cu^{++} aumenta muito pela sua união com as moléculas do amoníaco, dando em resultado que os sais dêsse ião complexo se aproximam bastante, sob êste ponto de vista, dos sais alcalinos e alcalino-terrosos. É pois natural admitir para α os mesmos valores que correspondem a êstes sais. Note-se, porém, que o catião complexo de cobre e amoníaco é bivalente, e portanto o grau de dissociação, por este facto, não se pode comparar aos dos sais correspondentes de potássio e sódio, devendo aproximar-se talvez mais dos de bário, cálcio ou magnésio. Nesta ordem de ideias, e atendendo à insolubilidade dos sulfatos de bário, cálcio e estroncio, tomamos para grau de dissociação do sulfato de cobre-amoníaco os mesmos valores que para o sulfato de magnésio.

Estes valores foram calculados com auxílio dos nú-

meros extraídos das tabelas 2 e 8b do *Leitvermögen der Elektrolyte* von F. KOHLRAUSCH und HOLBORN, Leipzig (1898); os valores de α correspondentes a concentrações intermédias das que figuram nessas tabelas foram calculadas por interpolação.

No seguinte quadro apresentamos os resultados obtidos no cálculo de m .

QUADRO I

Elementos de concentração de soluções amoniacais de sulfato de cobre com concentrações constantes de amoniaco e variáveis de cobre

Concentração total do NH_3	Concentração do Cu SO_4 (mol.)		$\alpha_{(1)}$	$\alpha_{(2)}$	π volt.	m .
	(1)	(2)				
1,300	$8,31 \cdot 10^{-4}$	$4,15 \cdot 10^{-4}$	0,82	0,86	0,009	0,89
1,4625	$6,24 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	0,84	0,88	0,008	1
0,975	$1,247 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	0,77	0,84	0,008	0,88
0,7277	$8,31 \cdot 10^{-4}$	$4,15 \cdot 10^{-4}$	0,82	0,86	0,013	0,62
0,112	$4,16 \cdot 10^{-3}$	$4,16 \cdot 10^{-1}$	0,67	0,86	0,031	0,84
1,892	$3,57 \cdot 10^{-3}$	$3,57 \cdot 10^{-4}$	0,69	0,87	0,029	0,90
0,3573	$6,24 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	0,84	0,88	0,013	0,62
0,962	$3,57 \cdot 10^{-3}$	$3,57 \cdot 10^{-4}$	0,69	0,87	0,029	0,90

Como m só pode ser um número inteiro, os números da última coluna d'êste quadro mostram que se deve tomar para m o valor

$$m = 1.$$

A determinação de $\frac{n}{m}$ faz-se, medindo a força electromotriz de elementos de concentração cujas soluções sejam igualmente concentradas em cobre e diversamente concentradas em amoníaco; conhecido o valor, π , dessa força electromotriz, podemos calcular $\frac{n}{m}$ por meio da fórmula (13)

$$\pi = 0,0291 \cdot \frac{n}{m} \cdot \log \frac{[\text{NH}_3]_{(2)}}{[\text{NH}_3]_{(1)}} \quad (17)$$

No seguinte quadro apresentamos os resultados obtidos numa série das nossas experiências:

QUADRO II

Elementos de concentração de soluções amoniacais de sulfato de cobre com concentrações constantes de cobre e variáveis de amoníaco

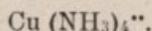
Concentração do Cu SO ₄ (mol).	Concentração total de NH ₃		Concentração do NH ₃ livre		Massa activa do NH ₃ livre		π volt.	$\frac{n}{m}$
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)		
8,31 . 10 ⁻⁴	0,7277	1,3000	0,7244	1,2967	0,7559	1,4480	0,031	3,87
1,247 . 10 ⁻³	0,5457	0,9750	0,5407	0,9700	0,5582	1,026	0,032	4
1,50 . 10 ⁻³	0,4906	0,800	0,4906	0,774	0,4417	0,8099	0,029	3,63
1,235 . 10 ⁻³	0,5457	0,9750	0,4963	0,9256	0,5111	0,9770	0,029	3,62
1,50 . 10 ⁻³	0,1905	0,4966	0,1845	0,4906	0,1865	0,4417	0,042	3,52
1,50 . 10 ⁻³	0,1905	0,7800	0,1845	0,774	0,1865	0,8099	0,071	3,74
6,24 . 10 ⁻⁴	0,8186	1,4675	0,8161	1,460	0,8561	1,6518	0,031	3,57
6,24 . 10 ⁻⁴	0,975	1,4625	0,9725	1,460	1,0292	1,6518	0,023	3,53
3,57 . 10 ⁻⁴	0,662	1,892	0,661	1,891	1,016	2,214	0,035	3,57
5 . 10 ⁻⁴	0,313	1,471	0,317	1,469	0,323	1,663	0,079	3,86
1,12 . 10 ⁻³	0,1197	0,5517	0,1152	0,5472	0,116	0,565	0,077	3,85
1,12 . 10 ⁻³	0,1197	0,290	0,1152	0,2755	0,116	0,279	0,040	3,64
5 . 10 ⁻⁴	0,747	1,471	0,745	1,469	0,778	1,663	0,084	3,78
10 ⁻³	0,1597	0,373	0,1557	0,369	0,157	0,377	0,042	3,52
1,12 . 10 ⁻³	0,290	0,5517	0,2755	0,5472	0,279	0,565	0,037	4,11

Neste quadro, os números que representam a concentração do amoníaco *livre* obteem-se subtraindo da concentração total do amoníaco a parte que se combinou com o cobre; para isso, calcula-se um valor aproximado de $\frac{n}{m}$ substituindo na fórmula (17) $[\text{NH}_3]_{(2)}$ e $[\text{NH}_3]_{(1)}$ pelos números que representam a concentração total do amoníaco.

Finalmente, a massa activa do amoníaco livre calcula-se por meio das fórmulas (15) ou (16), substituindo c pelos números que representam as concentrações do amoníaco livre; são os números assim obtidos que se substituem na fórmula (17). Os valores de $\frac{n}{m}$ resultantes figuram na última coluna do quadro; como já vimos que é $m=1$, os números da última coluna do Quadro II representam os valores de n ; portanto, temos

$$n = 4,$$

por ser êsse o número inteiro que mais se aproxima dos valores achados; por conseqüência a fórmula do ião complexo existente nas soluções amoniacaes do sulfato de cobre deve ser



Sendo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{..}$ a fórmula dêsse ião, deve verificar-se a relação

$$K = \frac{[\text{Cu}^{..}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{..}]}$$

representando K uma constante (*constante de instabilidade* do ião complexo). Para calcular K é necessário conhecer $[Cu^{**}]$; e a determinação da concentração dos iões Cu^{**} pode fazer-se por meio da fórmula (5), que também se pode escrever

$$\pi = \frac{0,0002}{n} T \log \frac{C}{c}, \quad (18)$$

onde $c = [Cu^{**}]$ e C representa a concentração dos iões cúpricos cuja pressão osmótica equilibra a tensão de dissolução electrolítica do cobre. É esta uma grandeza desconhecida; mas se tivermos uma solução cúprica cuja concentração em iões Cu^{**} seja conhecida, o valor de c pode determinar-se em função dessa concentração: basta para isso construir um elemento de concentração em que uma das soluções é a solução cúprica cuja concentração iónica, c' , é conhecida, e a outra a solução cupriamoniacal para a qual se pretende determinar c ; sendo π_1 a fôrça electromotriz desse elemento de concentração, temos

$$\pi_1 = \frac{0,0002}{n} T \log \frac{c'}{c}, \quad (g)$$

relação que permite calcular c , supondo nula a diferença de potencial entre as duas soluções.

Nas nossas experiências modificamos ligeiramente este método; em vez de medirmos a fôrça electromotriz dos elementos de concentração, determinamos a diferença de potencial isolada, existente entre o cobre e

cada uma das soluções cupriamoniacais; e medindo, duma vez para sempre, a diferença de potencial isolada, existente entre o cobre e uma solução cúprica, cuja concentração dos iões Cu^{++} , c' , é conhecida, resulta de (18)

$$\pi - \pi' = \frac{0,0002}{n} T \log \frac{c'}{c}, \quad (19)$$

onde π representa a diferença de potencial *cobre|solução cupriamoniacal* e π' a diferença de potencial *cobre|solução cúprica*.

Ora o valor de π' resulta imediatamente das nossas experiências, cujos resultados numéricos reunimos no quadro da pág. 118; tomando a média dos números da segunda coluna, resulta que entre uma lâmina de cobre e uma solução 0,0494 N de sulfato de cobre existe uma diferença de potencial igual a 0,5634 volt.; mas sendo o grau de dissociação do sulfato de cobre naquela concentração $\alpha = 0,43$ resulta que a concentração iónica, nessa solução, é $0,0494 \times 0,43 = 2,12 \times 10^{-2}$ N, seja

$$[\text{Cu}^{++}] = 1,06 \times 10^{-2}$$

expressa em iões-gramas.

O grau de dissociação duma solução normal de sulfato de cobre é $\alpha = 0,22$, e portanto, na mesma solução, a concentração dos iões Cu^{++} , expressa em iões gramas, será

$$[\text{Cu}^{++}] = 0,11.$$

Ora, sabendo-se que entre o cobre e uma solução que contem $1,06 \times 10^{-2}$ iões gramas de cobre por litro existe uma diferença de potencial, a 18° , igual a $0,5634$ volt, é fácil, por meio da fórmula (19), calcular a diferença de potencial existente entre o cobre e uma solução normal de sulfato de cobre, que contem $0,11$ iões gramas por litro; encontramos

$$\pi' = 0,589$$

número que difere muito pouco do que foi achado por NEUMANN (1). A fórmula (19) escrever-se há, pois,

$$\pi = 0,589 + 0,0291 \log \frac{0,11}{c} \quad (20)$$

supondo que a temperatura é 18° C.; foi por meio desta fórmula que calculamos a concentração dos iões Cu^{++} em várias soluções cupriamoniacais.

A medida das diferenças de potencial isoladas foram feitas com o eléctrodo decinormal de calomelanos; e a disposição empregada é a que a fig. 6 representa.

No quadro III estão indicados os resultados numéricos obtidos em algumas das nossas experiências.

Nêste quadro, os números da coluna encimada por $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}]$ obteem-se multiplicando os números da primeira coluna pelos da coluna α ; e os desta representam os graus de dissociação do sulfato de magnésio correspondentes ás concentrações de sulfato de cobre

(1) *Zeit. phys. chem.* 36, 91 (1901).

da primeira coluna; já dissemos que esses números devem diferir muito pouco dos graus de dissociação do composto $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; sendo assim, os números da sétima coluna representam as concentrações do catião complexo.

QUADRO III

Concentração total do cobre (mol.)	$[\text{NH}_3]_{\text{total}}$	$[\text{NH}_3]_{\text{activo}}$	π volt	$[\text{Cu}^{++}]$	α	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ (mol.)	$K = \frac{[\text{Cu}^{++}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}}$
1,247.10 ⁻³	0,5457	0,5582	0,084	4,87.10 ⁻¹⁹	0,77	9,62.10 ⁻⁴	0,49.10 ⁻¹⁶
8,31 .10 ⁻⁴	0,7277	0,7559	0,063	9,24.10 ⁻²⁰	0,82	6,81.10 ⁻⁴	0,44.10 ⁻¹⁶
6,24 .10 ⁻⁴	0,8186	0,8561	0,052	3,87.10 ⁻¹⁹	0,84	5,24.10 ⁻⁴	0,40.10 ⁻¹⁶
1,50 .10 ⁻³	0,4366	0,4417	0,096	1,26.10 ⁻¹⁸	0,77	1,15.10 ⁻³	0,42.10 ⁻¹⁶
6,2 .10 ⁻⁴	0,5457	0,5609	0,069	1,48.10 ⁻¹⁹	0,84	5,21.10 ⁻⁴	0,28.10 ⁻¹⁶
4,15 .10 ⁻⁴	0,7277	0,7576	0,050	3,30.10 ⁻²⁰	0,86	3,57.10 ⁻⁴	0,30.10 ⁻¹⁶
3,1 .10 ⁻⁴	0,8186	0,8575	0,040	1,50.10 ⁻²⁰	0,88	2,73.10 ⁻⁴	0,29.10 ⁻¹⁶
1,247.10 ⁻³	0,2382	0,2365	0,122	9,84.10 ⁻¹⁸	0,77	9,62.10 ⁻⁴	0,32.10 ⁻¹⁶
8,31 .10 ⁻⁴	0,3176	0,3202	0,101	1,87.10 ⁻¹⁸	0,82	6,81.10 ⁻⁴	0,29.10 ⁻¹⁶
6,24 .10 ⁻⁴	0,3573	0,3623	0,092	9,16.10 ⁻¹⁹	0,84	5,24.10 ⁻⁴	0,30.10 ⁻¹⁶
1,50 .10 ⁻³	0,1905	0,1865	0,138	3,49.10 ⁻¹⁷	0,77	1,15.10 ⁻³	0,35.10 ⁻¹⁶
1,247.10 ⁻³	0,9750	1,026	0,052	3,87.10 ⁻²⁰	0,77	9,62.10 ⁻⁴	0,44.10 ⁻¹⁶
8,31 .10 ⁻⁴	1,3000	1,4480	0,032	7,94.10 ⁻²¹	0,82	6,81.10 ⁻⁴	0,51.10 ⁻¹⁶
6,24 .10 ⁻⁴	1,4625	1,6518	0,021	3,33.10 ⁻²¹	0,84	5,24.10 ⁻⁴	0,47.10 ⁻¹⁶
1,50 .10 ⁻³	0,7800	0,8099	0,067	1,27.10 ⁻¹⁹	0,77	1,15.10 ⁻³	0,47.10 ⁻¹⁶
6,2 .10 ⁻⁴	0,9750	1,0292	0,044	2,06.10 ⁻²⁰	0,84	5,21.10 ⁻⁴	0,32.10 ⁻¹⁶
4,15 .10 ⁻⁴	1,3000	1,4499	0,023	3,90.10 ⁻²¹	0,86	3,57.10 ⁻⁴	0,48.10 ⁻¹⁶
3,1 .10 ⁻⁴	1,4625	1,6534	0,013	1,77.10 ⁻²¹	0,88	2,73.10 ⁻⁴	0,48.10 ⁻¹⁶
7,47 .10 ⁻⁴	0,7800	0,8132	0,056	5,31.10 ⁻²⁰	0,83	6,20.10 ⁻⁴	0,37.10 ⁻¹⁶
3,57 .10 ⁻⁴	1,892	2,213	0	6,32.10 ⁻²²	0,87	3,10.10 ⁻⁴	0,49.10 ⁻¹⁶
3,57 .10 ⁻³	0,962	1,001	0,064	10 ⁻¹⁹	0,69	2,46.10 ⁻³	0,41.10 ⁻¹⁶
10 ⁻³	0,373	0,377	0,100	1,73.10 ⁻¹⁸	0,80	8 .10 ⁻⁴	0,44.10 ⁻¹⁶
1,12 .10 ⁻³	0,280	0,279	0,117	6,63.10 ⁻¹⁸	0,79	8,9 .10 ⁻⁴	0,45.10 ⁻¹⁶
5 .10 ⁻⁴	1,471	1,663	0,017	2,42.10 ⁻²¹	0,85	4,25.10 ⁻⁴	0,44.10 ⁻¹⁶
1,12 .10 ⁻³	0,5517	0,565	0,080	3,55.10 ⁻¹⁹	0,79	8,9 .10 ⁻⁴	0,41.10 ⁻¹⁶

Vê-se, pois, que os valôres de K são sensivelmente constantes; êste facto confirma a fórmula $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ que atribuímos ao catião complexo de cobre e amoníaco. A média de todos os números da última coluna do quadro anterior é $K = 0,40 \cdot 10^{-16}$; o ião complexo de cobre e amoníaco é, pois, bastante estável. Para efeito de comparação, apresentamos os valôres numéricos das constantes de instabilidade doutros iões complexos amoniacaes, já estudados:

$$\frac{[\text{Cd}^{..}] [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{..}]} = 10^{-7}$$

$$\frac{[\text{Zn}^{..}] [\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{..}]} = 2,6 \cdot 10^{-10}$$

$$\frac{[\text{Ag}^{..}] [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{..}]} = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

Como se vê, o ião complexo de cobre e amoníaco é mais estável que os de cádmio e zinco, o que está de acôrdo com as ideias de ABEGG e BODLÄNDER; pelo que diz respeito ao complexo de prata e amoníaco não se dá essa concordância, mas talvez isso seja devido ao facto dêste ião ter uma composição diferente da dos outros.

*

* *

Os números que figuram no quadro III dizem respeito a determinações feitas sôbre soluções cuja concentração em amoníaco é inferior a 1,5 N, e cuja con-

centração total em cobre não excede 4.10^{-8} átomos gramas; nestes limites de concentração, parece não restar dúvida de que as soluções cupriamoniacaes contem exclusivamente o catião complexo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$, ao lado do catião Cu^{++} , que figura em concentração mínima. Mas, quando a concentração do sal de cobre aumenta em relação ao amoníaco, êsse ião deve dissociar-se, porque, como mostram os números do quadro IV, os valôres de K aumentam um pouco; é pois provável que em solução exista o ião $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ em equilíbrio com um ião mais pobre em amoníaco, variando as concentrações relativas dos dois iões complexos segundo a concentração total e relativa do cobre e amoníaco. Nêste caso, o método electrométrico não se pode aplicar à determinação da fórmula do novo ião porque o seu emprego limita-se exclusivamente às soluções em que existe um só complexo.

Quer-nos parecer que o estudo de soluções amoniacaes saturadas dum sal pouco solúvel de cobre lançaria alguma luz sôbre a questão; ainda encetamos esse estudo, preparando algumas soluções saturadas de hidróxido de cobre no amoníaco. Para esse fim, imaginamos um agitador, formado por uma haste vertical, movel em tórno dum eixo horizontal (fig. 7), à qual se podem fixar, por meio de pinças apropriadas, vasos de vidro contendo a solução que se pretende agitar; à haste do agitador é comunicado, por meio dum ex-cêntrico movido por um motor d'ar quente, um movimento pendular suficientemente rápido para produzir uma boa agitação. Finalmente, visto a temperatura ser

um factor que influe bastante sôbre a solubilidade, a agitação das soluções faz-se dentro do termostato.

As soluções que já submetemos a estudo foram preparadas agitando, durante 8 horas, à temperatura de 18° , um excesso de hidróxido de cobre puro com uma solução aquosa de amoníaco de título conhecido; se-

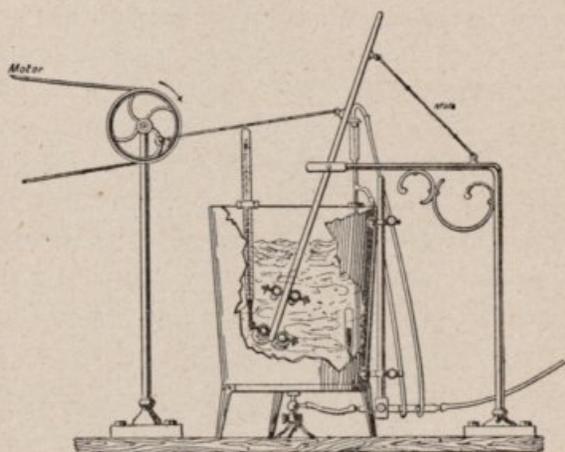


Fig. 7

parado o excesso de hidróxido cúprico, determinamos a quantidade de cobre dissolvido por meio duma dosagem electrolítica, com ánodo rotativo.

No momento da publicação dêste trabalho não possuímos dados numéricos suficientes para podermos tirar conclusões seguras; e por isso reservamo-nos para, num trabalho futuro, apresentarmos a conclusão dos nossos estudos. Por emquanto limitamo-nos a

QUADRO IV

Concentração total do cobre (mol.)	Concentração total do NH_3	Massa activa do amoníaco livre	π volt	$[\text{Cu}^{++}]$	α	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}]$	$K = \frac{[\text{Cu}^{++}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}]}$
8,233.10 ⁻³	0,7277	0,7237	0,112	4,46.10 ⁻¹⁸	0,61	5,022.10 ⁻³	0,25.10 ⁻¹⁵
6,175.10 ⁻³	0,8186	0,8317	0,094	1,07.10 ⁻¹⁸	0,64	3,952.10 ⁻³	0,13.10 ⁻¹⁵
1,482.10 ⁻²	0,7800	0,7518	0,124	1,15.10 ⁻¹⁷	0,53	7,95 .10 ⁻³	0,46.10 ⁻¹⁵
1,235.10 ⁻²	0,9750	0,9770	0,107	2,99.10 ⁻¹⁸	0,56	6,916.10 ⁻³	0,39.10 ⁻¹⁵

QUADRO V

Concentração total do cobre (mol.)	Concentração total do amoníaco	Massa activa do amoníaco livre		π volt	$[\text{Cu}^{++}]$	α	Concentração do complexo	$K = \frac{[\text{Cu}^{++}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}]}$	$K_s = \frac{[\text{Cu}^{++}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}]}$
		$\frac{n}{m} = 4$	$\frac{n}{m} = 3$						
7,31.10 ⁻²	0,476	0,193	0,266	0,234	6,94.10 ⁻¹⁴	0,85	6,06.10 ⁻²	0,16.10 ⁻¹⁴	0,22.10 ⁻¹³
2,06.10 ⁻²	0,238	0,199	0,177	0,223	2,91.10 ⁻¹⁴	0,90	1,85.10 ⁻²	0,25.10 ⁻¹³	0,09.10 ⁻¹³

apresentar os números obtidos em duas experiências. (Quadro v).

Comparando os números das duas últimas colunas dêste quadro, vê-se que, pelo menos nestas duas soluções, parece predominar o ião complexo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{++}$; não afirmamos porém que as coisas se passem sempre assim, pois seria temerário apoiar uma conclusão definitiva em duas observações apenas.

Conclusão. — Dos resultados dos nossos estudos podemos pois concluir :

1.º Que as soluções cupriamoniacaes, em que a concentração total do cobre não excede 10^{-3} átomos grammas por litro e a concentração total do amoníaco não é inferior a 0,2 moléculas grammas, contem, além de pequeníssima quantidade do catião Cu^{++} , o catião complexo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$.

2.º Que a *constante de instabilidade* dêsse ião é expressa pelo número $0,4 \cdot 10^{-16}$.

3.º Que, quando a concentração do amoníaco diminue e a concentração total do cobre aumenta, êsse catião complexo se dissocia, havendo algumas probabilidades de que nas soluções saturadas de hidróxido de cobre no amoníaco predomine o ião $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{++}$.

4.º Da comparação dos resultados das nossas observações com as de McCRAE e LOCKE resulta que as nossas conclusões se aproximam bastante das de McCRAE.

