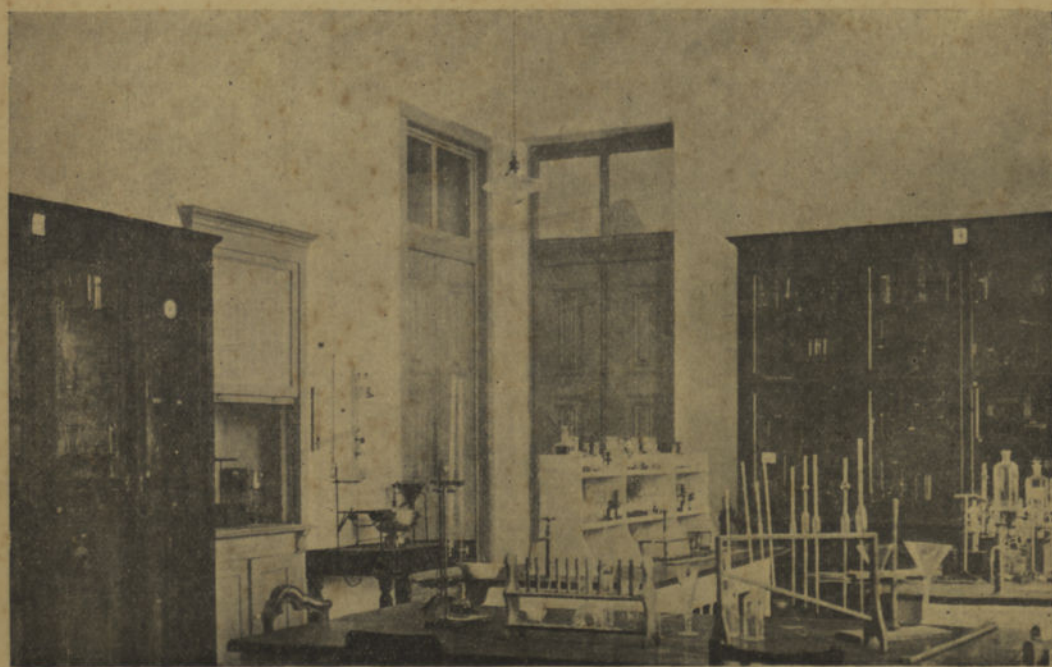


INSTITUTO DE FISILOGIA E QUÍMICA FISIOLÓGICA  
DA FACULDADE DE MEDICINA DE COIMBRA  
Director: Prof. Dr. João Duarte de Oliveira

---

# A concentração hidrogeniónica na prática biológica



**JOÃO (Belló) DE OLIVEIRA E SILVA**

LICENCIADO EM MEDICINA E EM DIREITO PELA UNIVERSIDADE DE COIMBRA  
ASSISTENTE DE MEDICINA — MÉDICO HIDROLOGISTA

1932  
COIMBRA EDITORA L.<sup>DA</sup>  
COIMBRA



A CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÓNICA  
NA PRÁTICA BIOLÓGICA

Do seu Ilustre Colega, Sr. Anténio Fernandes  
com um abraço, com toda a consideração e estima, ofereço,  
João Paula Oliveira, filho,  
Coimbra, 15 de Novembro de 1932



INSTITUTO DE FISILOGIA E QUÍMICA FISIOLÓGICA  
DA FACULDADE DE MEDICINA DE COIMBRA  
Director: Prof. Dr. João Duarte de Oliveira

---

# A CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÓNICA NA PRÁTICA BIOLÓGICA

POR

**JOÃO (Belló) DE OLIVEIRA E SILVA**

LICENCIADO EM MEDICINA E EM DIREITO PELA UNIVERSIDADE DE COIMBRA  
ASSISTENTE DE MEDICINA — MÉDICO HIROLOGISTA



RL  
MNCT  
612  
SIL

COIMBRA EDITORA, L.D.A  
1932



## OPORTUNAS CONSIDERAÇÕES PREAMBULARES

Apraz-nos imensamente — ao mesmo tempo que cumprimos um elementar dever de gratidão — exprimir, logo no comêço dêste simples trabalho, com a devida evidência e com a sua grandeza real, o nosso bem profundo reconhecimento ao mui ilustre e sábio Director do Instituto de Fisiologia e Química Fisiológica da Faculdade de Medicina da Universidade de Coimbra, o Ex.<sup>mo</sup> Senhor Professor Doutor João Duarte de Oliveira, que, há um ano já, vem guiando superiormente os destinos da mesma Universidade.

Fazêmo-lo, recordando, com certa emoção, que foi S. Ex.<sup>a</sup>, quem enormemente contribuiu para que déssemos publicidade às breves páginas que vão seguir-se, acolhendo, com um carinho íntimo, a ideia, a princípio muito tímida, de reunir, num pequeno livro, os elementos de conjunto que o constituem. Á ideia referida, associou-se, desde cêdo, uma parçela de entusiasmo que S. Ex.<sup>a</sup>, tão bem soube robustecer que, vencendo os numerosos obstáculos, próprios nestas circunstâncias e a hesitação angustiosa, natural numa emergência congênere, levou o autor, afoitamente, a caminho do prelo, evitando, assim, que fôsse arrefecendo êste impulso vivo, indispensável para se poderem vencer as dificuldades dum semelhante transe.

Não nos seria, igualmente, licito prosseguir, sem

transcrever, neste momento, os nossos agradecimentos ao hábil Preparador do Instituto de Fisiologia, Senhor Manuel Roque, pela valiosa colaboração, na parte técnica e, sobretudo, na realização dos dois esquemas que, de propósito, inserimos, para ilustrar, convenientemente, uma boa parte do texto.

Um trabalho, de feição caracterizadamente laboratorial e, portanto técnica — da natureza do que vai ser descrito —, não poderia efectuar-se, tão rapidamente, sem o concurso assíduo duma pessoa, habituada à extrema delicadeza e à grande complexidade de aparelhos, duma sensibilidade extraordinária, para cujo funcionamento perfeito, se exige a prática de numerosos actos — alguns, até, bastante melindrosos —, constituindo uma série, mais ou menos demorada, com alguns termos, enfadonhos mesmo.

Por mais um título ainda, a publicação junta appareceria incompleta, se o seu autor não se apressasse, numa referênciã preliminar circunstanciada, a esclarecer e a desenvolver os seus desígnios.

É necessário que o leitor, ao iniciar a sua leitura, esteja, de antemão, prevenido do seu conteúdo; que não vá surpreender-se, encontrando-se num domínio diferente do que supunha, daí resultando uma certa contrariedade.

A ideia da publicação d'este trabalho surgiu, no espírito do autor, quasi no termo da sua realização. Não houve, portanto, de início, a intenção de levar estes elementos até à Imprensa. Mais tarde, depois de, maduramente, ter ponderado as múltiplas circunstâncias inerentes a êste estudo e depois de observado, meticulosamente, o objectivo especial e o alcance dum livro, versando um assunto desta índole, essa intenção foi tomando um incremento crescente e transformou-se na resolução definitiva que teve por consequência a



vinda a lume duma pequena obra, destinada, particularmente, a estudantes de Medicina.

Há uma finalidade dupla, bem distinta, a visar especialmente; o trabalho que segue tem um significado pessoal, para que é muito conveniente chamar a atenção e que justifica, até, a perda dum certo tempo, em considerações, bem cabidas e adequadas.

Ao entrarmos, como Assistente, no Instituto de Fisiologia e Química Fisiológica — animados, como sempre, duma decidida energia para o trabalho intelectual —, logo elaborámos o nosso plano de estudos e de investigação, naquele âmbito extensíssimo das Ciências Médicas onde, para desenvolver uma modesta acção profícua, é necessário expender consideráveis somas de esforço mental e dar provas dum desinterêsse material, deveras apreciável.

Esta nova qualidade proporcionou-nos um belo e feliz ensejo, para dar um pleno desenvolvimento às ideias que vínhamos alimentando — no mais carinhoso ambiente de espírito —, de há muitos anos, no sentido dum conhecimento, mais ou menos completo, de todos os aspectos que dizem respeito ao momentoso problema — digamos, sem exagêro — das Secreções Internas.

Reservaremos, para uma oportunidade ulterior — como introdução à nossa tese de doutoramento —, allusões mais extensas e discriminadas, sempre indispensáveis, relativamente à importância e ao lugar próprio que ocupa a Endocrinologia Geral no vasto campo da Medicina.

E, se tocámos, ainda que muito ao de leve, na questão das Secreções Internas, foi com o propósito de explicar e justificar, mais cabalmente, um dos objectivos dêste estudo.

O nosso programa de trabalho, no referido capítulo das Glândulas Endócrinas, ficou sòlidamente delineado e estabelecido, quando começámos no exercício das

funções do Instituto. Por deficiência de condições materiais, não nos foi possível dar uma prova concreta da orientação trilhada, embora tivéssemos dado um breve início a êsse interessante sector da Fisiologia experimental.

Presentemente, é-nos fornecida a risonha esperança de nos podermos dedicar, no ano próximo, com tōda a intensidade, à realização efectiva e, por certo, eficiente, dos trabalhos, apenas começados e, por fôrça das circunstâncias enumeradas, interrompidos.

Não sofreu, porém, interrupção a ideia, bem radcada no nosso ânimo, de continuar no prosseguimento dēste género de investigação.

O aspecto biológico, particularmente, da cultura sōbre as Secreções Internas ocupa, desde uma boa dezena de anos, uma pleiade de trabalhadores, de tōdas as nações florescentes do mundo civilizado, notável, pelo número elevado e pelo indiscutível valor científico dos seus respectivos cultores.

Para nos convenceremos da labuta ingente, desenvolvida neste sentido, basta-nos consultar, desprevenida-mente, uma das várias e boas publicações de Biologia Geral, para notarmos, com nítida evidência, como se sucedem, continuamente, os trabalhos inspirados por esta orientação científica.

Mais recentemente — sōbretudo, após uma maior divulgação da técnica de determinação do  $P_H$ , pelo método electrométrico —, fez-se a integração de alguns elementos importantes, fornecidos pela Química Fisiológica à Fisiologia, neste capítulo da Endocrinologia que viu, assim, enriquecer, e de muito, as conseqüências fecundas em trabalhos feitos, com essa nova feição.

O  $P_H$  e as Secreções Internas, constituíram, por isso mesmo, um capítulo e um problema, possuído duma certa autonomia, que se ergueu, cheio de interêsse, perante o nosso espírito, especialmente, depois de ver os

resultados úteis que, dêsse estudo, podem libertar-se, apontados já pelos cooperadores na matéria.

Quando iniciámos os trabalhos de Fisiologia experimental, no ramo das Glândulas Endócrinas, tínhamos levado já a cabo a árdua tarefa — e a sua escabrosidade só poderá ser bem conhecida por quem tome um contacto, muito directo, com êste género especial de técnica biológica — da instalação definitiva da completa e delicada aparelhagem para medida do  $P_H$ , pelo método electro-métrico.

Desde então, não nos alheámos a essa corrente, bem marcada, e logo estabelecemos, deliberadamente, a ideia de associar e conjugar, aos estudos de Fisiologia pura das Secreções Internas, um admirável complemento, cedido pela Química Fisiológica, enveredando segundo uma conduta que, sendo embora moderna, tem o seu êxito já assegurado.

O estudo presente, ainda que destituído de valor intrínseco que o recomende, aparece-nos, dêste modo, como que destinado a constituir uma espécie de introdução geral a uma série de trabalhos — de organização já traçada —, relacionados entre si, por um elo duma certa continuidade.

Sendo o primeiro dum conjunto — em franca elaboração —, é bem natural que o autor se lhe encontre ligado, até, por vínculos afectivos de certa importância.

Afigura-se-nos suficientemente explicado o aparecimento desta singela publicação, no que respeita ao interesse — digâmos, pessoal — que quisemos pôr em destaque, marcando o comêço duma época de trabalho num dos capítulos mais notáveis da Fisiologia.

Realiza-se, desta forma, e claramente, a primeira finalidade, por nós apontada.

Por si só, no entanto, ela não seria bastante para que viessem a público estas linhas, porquanto, as considerações primordiais, referentes à questão de técnica que

será versada, em seguida, ficavam muito bem, fazendo parte de apontamentos ou notas inéditas, a consultar, quando ocorresse a necessidade de fazer determinações de  $P_H$ .

Pensando desta maneira, tínhamos registado quasi todos os elementos do estudo que vai ser feito, em arquivo do Instituto de Fisiologia, para maiores facilidades ulteriores.

\* \* \*

Por impossibilidade do Ex.<sup>mo</sup> Senhor Director do Instituto, fomos encarregados da regência das aulas práticas de Fisiologia e Química Fisiológica, no actual ano lectivo, quasi a termo.

Além do programa, habitualmente versado, nos anos anteriores, fizémos, por sua indicação, uma série de aulas práticas, sobre a determinação do  $P_H$ , pelo método electrométrico (\*).

Não temos, de momento, a intenção de fazer referências detalhadas, relativamente ao vasto e elevado alcance do conhecimento perfeito do  $P_H$  em Biologia, dum modo geral, e nas Ciências Médicas, mais particularmente.

Quando a Medicina quis conhecer, mais profundamente, a natureza da matéria viva e os fenómenos fundamentais do organismo — e entrou-se, duma maneira inequívoca, nessa fase —, teve a imprescindível necessi-

---

(\*) Estando embora em nosso ânimo, foi de todo impossível expor, praticamente, os outros processos de medida de  $P_H$ , por terem encerrado as aulas.

Reconhecida, de antemão, essa impossibilidade, deu-se a preferência ao método mais rigoroso.

dade de lançar mão de recursos, muito longe dos seus domínios próprios e, entre muitos outros, foi buscar às Ciências Físico-químicas, alguns dos seus mais delicados métodos de técnica e de estudo.

Dilatou-se consideravelmente o âmbito da Medicina, é certo, mas principiam a colher-se os benefícios resultantes da integração dessas Ciências afins e antevê-se — com verdadeiro pasmo — a assombrosa contribuição que o futuro reserva a êsse ramo, tão laborioso, da Biologia Humana.

E, se o interêsse que anda já ligado a estes estudos é grande, no que se refere à relativa normalidade dos organismos, em geral, êle aumenta, manifestamente, quando nos transportamos, agora, para o seio da Patologia. Podemos afirmar, mesmo, que, a propósito de quási tôdas as grandes entidades clínicas — que a Nosografia se orgulha de multiplicar ao infinito —, se está fazendo a aplicação dos métodos fornecidos pela Físico-Química, da qual se deduzem elementos de inquestionável valor.

E, a estas noções modernas que começam a inundar o mundo científico da Medicina, não podem ficar estranhas as numerosas gerações académicas, constituindo as sucessivas camadas de Clínicos do futuro, aos quais se exige uma preparação científica, cada vez mais profunda e cada vez mais vasta, para poder comportar o que há de essencial, no respeitante às aquisições fundamentais de efectivação recente.

É, pois, absolutamente necessário, que o estudante de Medicina, ao tomar contacto — e a êle nunca poderá esquivar-se — com as aplicações da Físico-Química — em particular, do  $P_H$  — às Ciências Médicas, se encontre possuído dos indispensáveis conhecimentos que o habilitem a uma rápida e perfeita compreensão dos assuntos em que se ventila o referido aspecto. Essa compreensão, fácil e inteligente, só se consegue, quando houve

ensejo de assistir às diversas etapas ou fases de realização do método e, eventualmente, compartilhar na respectiva execução.

É o que acontece, muito especialmente, com a noção exacta de  $P_H$ , sobretudo, quando o seu valor nos é dado pelo método electrométrico, o mais complicado, mas também, o mais rigoroso.

No quadro geral das disciplinas que constituem o programa dos estudos médicos, é, na verdade, dentro dos limites que circunscrevem o campo da Química Fisiológica, que estes importantes capitulos da Físico-Química encontram um lugar mais adequado e harmónico. Também, este assunto tem sido tratado — e com um grande desenvolvimento —, nas lições magistrais, feitas pelo Dig.<sup>mo</sup> Professor.

Faltava, apenas, que essas noções teóricas, apresentando já alguma complexidade, fôsem consolidadas pelo estudo prático ou experimental da matéria.

Foi, exactamente, por esse motivo, que, tendo nós feito a instalação definitiva dos vários aparelhos que, pela sua reunião, formam o conjunto, designado com o nome de *aparelho para medida de  $P_H$* , fomos incumbidos de fazer uma série de aulas práticas de demonstração, aos alunos, cursando, no presente ano lectivo, Química Fisiológica.

Só, entrando numa certa familiaridade com as diversas operações a efectuar, a propósito duma determinação de  $P_H$ , pelo método electrométrico — o mais detidamente estudado —, se poderá fazer um juízo, mais ou menos completo e verdadeiro, da maneira de obter um resultado correcto.

Também, o programa de ensino prático de Química Fisiológica se alargou bastante, por ter entrado, nas suas fronteiras, o estudo da técnica laboratorial, para a medida do  $P_H$ , proporcionando-se aos alunos, a oportunidade duma razoável preparação, numa matéria,

constantemente referida e invocada, nas múltiplas obras de consulta didática, a estudar na sua carreira escolar.

Em tôdas as aulas práticas, feitas a propósito da determinação do  $P_H$ , verificámos, com certo pezar, a impossibilidade duma exacta compreensão dêste assunto, por parte dos alunos.

Tivemos a impressão de que — salvo raras excepções — as lições práticas, neste capítulo, resultaram pouco proficuas, para os alunos, por dois motivos, principalmente.

Em primeiro lugar, é tão escassa — e passe o eufemismo — a preparação teórica e, mais ainda, a de ordem prática, que os alunos são vivamente impressionados e surpreendidos por um conjunto, complexo e aparatoso, — e direi, com certo tom de ironia, até monumental — de aparelhos variados e numerosos que, possivelmente, nunca viram e cujo funcionamento ignoram, portanto.

Torna-se necessária uma espécie de adaptação preliminar que não se consegue, certamente, com a observação superficial — nem sempre atenta — da instalação completa.

Afigurou-se-nos, desde o comêço, de todo indispensável, que os alunos, ao travarem relações directas com a aparelhagem exigida para trabalhos dêste teor, estivessem de posse dum certo número de conhecimentos teóricos e mesmo práticos, de maneira a poderem retirar um visível proveito das lições de técnica a êle atinentes.

É, como vemos, preciso, que o aluno esteja preparado, com algumas noções sôbre a matéria que vai estudar, no seu aspecto prático, para evitar uma visão, mais que nebulosa, sôbre uma categoria de assuntos, para a qual se requiere uma límpida e clara noção das coisas.

É o que, fatalmente, acontece, se o aluno chega, com dados indecisos, ao contacto duma utensilagem compli-

cada e embaraçosa que acaba por obscurecer o seu espírito, ou até, lançar-lhe alguma inextricável confusão.

Apresenta, êste ramo de estudos, uma natureza tal, que se torna imprescindível que o aluno esteja, de antemão, munido com os indispensáveis conhecimentos teóricos e armado, por assim dizer, duma certa bagagem técnica que o coloque em condições de apenas necessitar da confirmação ou contrôlle experimental, de execução perfeitamente compreensível.

Só, nestas circunstâncias, deixará de ser imensamente penosa a missão de ensinar, tendo a firme certeza duma improficuidade, quási absoluta, quanto aos efeitos que, noutras condições, essa missão deveria produzir, no espírito das pessoas a quem se dirige.

Mas, é precisamente, nesta oportunidade, que surge êste problema: ¿ onde buscar, com proveito imediato, as noções que se tornam necessárias ao conhecimento, relativamente completo, dêste delicado ponto da Química-Física?

Certamente — e será a objecção, sempre a opôr —, nas admiráveis obras de texto, algumas delas consideradas como clássicas. E, na verdade, estudando cuidadosamente o que os bons autores têm escrito sôbre esta matéria, conseguem-se conhecimentos, até muito mais desenvolvidos e profundos, do que aqueles que poderiam adquirir-se, entregando-se à leitura dum trabalho que representa, como que uma síntese, e muito concisa, do que constitui o conteúdo de volumosas publicações.

Mas, pensemos bem que, nem mesmo em relação a estudantes excepcionalmente dotados, é exequível uma semelhante tarefa. Por via de regra, é preciso compulsar — e demoradamente — algumas obras da especialidade, para uma boa compreensão dêstes assuntos, ligados com as Ciências Físico-Químicas, em especial, no ponto de vista biológico, o que mais nos interessa.



Não se trata duma leitura fácil, correndo aprazivelmente para o nosso espírito, como sucede a respeito de inúmeros livros compondo a bibliografia habitual dos estudos médicos. Antes, pelo contrário, é forçoso aliar, a uma bela disposição psíquica, uma certa fôrça de vontade, pois, só assim, se poderão transpor os acidentes dum terreno tão áspero.

Em resumo, quem quizer seguir pela orientação apontada, necessita de gastar tempo, e muito tempo, para estudar, dum modo conveniente, a matéria.

Evidentemente que êsse dispêndio importante de actividade mental não é compatível, nem conciliável, com as escassas disponibilidades de tempo que poderá ter um estudante, no segundo ano médico, em que o assoberbam e o absorvem, duma maneira exaustiva, a frequência escolar e uma sólida preparação para exame, numa das Cadeiras de âmbito mais extenso que a organização do Curso de Medicina pode oferecer.

Desde cedo, pusemos em destaque as sérias dificuldades e os embaraços graves que os alunos encontrariam, quando pretendessem estar ao par das noções fundamentais no referido capítulo da Físico-Química.

Quando ultimámos os nossos trabalhos, na parte geral dêste estudo, formou-se no nosso espírito, até, a convicção duma relativa impossibilidade na boa inteligência do assunto, pois é necessário conviver, e prolongadamente, com as múltiplas operações a realizar.

As nossas aulas práticas, sôbre êste ponto, foram surpreender os alunos, completamente desarmados, pois, não é fácil — pelo que vimos expondo — obter uma bagagem regular de conhecimentos. É bem natural — diremos, até, justificado — que elas fôsem um motivo de aborrecimento e de manifesto enfado.

Considerando, por êsse motivo, o aspecto docente das nossas funções, entendemos poder prestar um certo beneficio, de positiva utilidade, lançando nas mãos dos

alunos de Fisiologia e Química Fisiológica, um pequeno livro em que estas questões de técnica sejam tratadas, com muito cuidado, tôda a atenção e um rigoroso escrúpulo.

Foi, tendo na devida atenção, as considerações anteriores que amplamente desenvolvemos, que se originou na nossa mente, o objectivo fundamental que nos conduziu, portanto, a publicar os elementos que faziam parte dos arquivos, manuscritos, do nosso Instituto, sem destino à Imprensa, como dissemos. Realizamos, assim, a dupla finalidade — sendo a última, de muito, a mais importante — que apontávamos, no comêço das necessárias palavras de apresentação do pequeno livro que agora aparece.

Com o conhecimento das instruções que êle contém, o aluno vai apreender, com certa facilidade e com o proveito desejado, o delicado e complexo *modus faciendi* duma determinação do  $P_H$  de qualquer solução.

Como repetidas vezes o temos insinuado, caracteriza-o a sua índole, predominantemente técnica, reduzindo-se, por essa razão, a bem exiguas proporções, os detalhes de ordem teórica que, noutras circunstâncias, careceríamos de associar-lhe. Para ensejos posteriores, ficará a consideração dêste importante capítulo da Físico-Química, mas conduzida por uma orientação diferente, interessando então salientar as suas estreitas relações com a Biologia humana — motivo único da atenção que nos merece.

Limitamos — e não já sem tempo — as nossas alusões preliminares, exprimindo o sincero desejo de que o leitor, a quem designadamente êste livro interessa, entre na sua leitura, animado da boa disposição de querer retirar dela, alguma coisa de útil e aproveitável. Da nossa parte, houve, pelo menos, a intenção de tornar o assunto mais facilmente acessível do que nos numerosos tratados da especialidade. Se o conseguirmos, ficará satisfeita

essa nossa única ambição, justamente por se tratar dum assunto que não se amolda, a uma forma literária fácil e corrente, como tanto apreciaríamos.

Muito de pensado, fizemos a publicação, tendo obedecido, até fielmente, à disposição que constava dos nossos apontamentos; quisemos surpreender estes elementos, tal qual, êles se encontravam nos arquivos do nosso Instituto, introduzindo, apenas, algumas alterações de ordem secundária. ¿Teria sido boa a prática seguida?

Aguardemos serenamente a resposta do futuro...

OLIVEIRA E SILVA.

Coimbra, Instituto de Fisiologia  
e Química Fisiológica,  
Julho de 1932.



## CAPÍTULO PRIMEIRO

### CONCENTRAÇÕES IÓNICAS

#### NOÇÕES ELEMENTARES SOBRE A DISSOCIAÇÃO ELECTROLÍTICA

Pensando imprimir-lhe uma feição didáctica, bem marcada, êste livro ficava affectado por uma enorme lacuna, se não se fizessem, no limiar pròpriamente do texto, as considerações de ordem teórica, habilitando, com maior facilidade, a um conveniente entendimento dos capítulos de técnica que formam a grande parte do seu corpo.

Não há — é evidente — a preocupação de versar, com o menor desenvolvimento, estas referências de início; apenas se reconheceu a necessidade de, embora muito sumariamente, aduzir elementos indispensáveis — relacionados entre si, por uma certa afinidade — para uma melhor compreensão das operações práticas que sôbre eles incidem e para a justificação cabal dessas mesmas operações.

**Hipótese de Arrhénius.** — Antes de ARRHÉNIUS ter enunciado, em 1887, e introduzido nos domínios da Química, a sua teoria dos iões livres, admitia-se — e estava clàssicamente estabelecido — que tôdas as substâncias solúveis na água — o dissolvente que mais nos interessa considerar —, o eram, por um simples fenómeno fisico de dispersão molecular. Quando se lançasse, portanto, um corpo solúvel, na água, as suas moléculas componentes distribuíam-se, mais ou menos ràpidamente — mercê de circunstâncias múlti-

plas —, pela massa líquida e, ao fim de algum tempo, a solução tinha atingido um certo grau de homogeneidade.

Ora, verificava-se já que, em relação a um certo número de soluções aquosas, se não podiam aplicar as leis fundamentais, estabelecidas a propósito das Pressões Osmóticas e da Crioscopia.

A razão de ser do comportamento especial das referidas substâncias, quando em solução aquosa, só nos aparece justificada, com a teoria da dissociação electrolítica que, se a princípio, encontrou certas dificuldades de aceitação, reúne hoje, e desde muito tempo, sem discrepâncias, o acôrdo unânime dos Químicos.

O que há de essencial, nesta teoria, é o seguinte: a molécula do corpo considerado sofre, quando na água, como que uma divisão ou dissociação das suas partes constitutivas, daí resultando a formação de dois fragmentos diferentes, a que se deu o nome de iões. Nem tôdas as substâncias solúveis, devemos dizê-lo, sofrem esta dissociação. Êsse carácter, tão importante, possuem-no, quasi exclusivamente, os ácidos, bases e sais, constituindo uma categoria, muito especial, conhecida pela designação genérica de **substâncias electrolíticas** ou, mais simplesmente, **electrólitos**.

Analisando, mais de perto, o fenómeno, teremos de procurar o que se passa, com cada um dos agrupamentos que formam a classe mencionada.

**A dissociação dos ácidos.** — Com referênciã aos ácidos, acontece que, uma vez ao contacto da água, não só, as suas moléculas se distribuem pela massa líquida, mas também — e é êsse o facto principal —, a própria molécula se divide ou dissocia, resultando dessa cisão, duas partes, uma delas, formada só pelo Hidrogénio básico e a outra, por aquilo que se conhece sob a designação de resíduo halogénico do ácido.

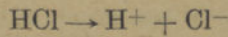
As partes em que a molécula se divide, ou antes, os iões — para fazer uso da nomenclatura adoptada — são, por-

tanto dois, sendo um, representado pelo Hidrogénio básico do ácido e o outro pelo respectivo residuo halogénico.

Tão importante, como a circunstância da dissociação, é a de que os iões, dela resultantes, possuem uma carga eléctrica, igual e de sinal contrário.

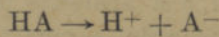
Essa carga electrica é sempre positiva, para o ião Hidrogénio e negativa, para o residuo halogénico.

Podemos sintetisar estas noções, com o clássico exemplo do ácido cloridrico. A sua molécula, em solução aquosa, dissocia-se, como dissemos,



nos seus dois iões  $\text{H}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , com as respectivas cargas electricas, segundo se indicæ pelos sinais próprios.

Em vez de referirmos qualquer exemplo concreto, podemos empregar uma notação esquemática geral, para os ácidos e dizer



Da dissociação da sua molécula, podem resultar um ou mais iões hidrogenio — sempre carregados positivamente —, conforme a valência do ácido. Sendo vários, os iões positivos resultantes da dissociação dum ácido, o ião negativo tem uma carga negativa, igual à soma das cargas dos primeiros, de maneira a haver perfeita compensação de cargas eléctricas.

Uma das particularidades mais importantes das soluções de substâncias electrolíticas é a que se caracteriza pela conductibilidade eléctrica. De facto, as soluções aquosas de electrólitos conduzem a corrente eléctrica, ao contrário das outras soluções e da água pura que são fraquíssimamente condutoras de corrente.

Os agentes que veiculam a corrente eléctrica são os

iões, por um mecanismo que a teoria da dissociação permitiu conhecer.

É agora que tem todo o interesse o conhecimento da dissociação ou ionização.

Uma vez mergulhados os eléctrodos próprios, na solução dum electrólito, e estabelecendo ou fechando o circuito dum fonte de energia eléctrica, os iões que se encontravam, mais ou menos uniformemente distribuídos, pelo volume da solução, dirigem-se então para cada um dos referidos eléctrodos, mas dum maneira especial: assim, os iões positivos caminham no sentido do cátodo — eléctrodo negativo —, abandonando, a esse nível, as suas respectivas cargas eléctricas; os iões negativos seguem para o ânodo — eléctrodo positivo — neutralizando-se, nesse ponto, as suas cargas negativas, pela electricidade positiva do respectivo eléctrodo.

Trata-se, nem mais nem menos, da realização do conhecido fenómeno da Electrólise que havemos de efectuar, também algumas vezes, em várias operações técnicas.

O resultado final é a aparente passagem da corrente eléctrica, atravez da solução, e uma transformação importante, operada no estado físico-químico dos iões que deixam de ter essa qualidade, precisamente por terem perdido as suas respectivas cargas eléctricas.

Foi, tendo em atenção a marcha — coordenada em sentido específico — executada pelos fragmentos resultantes da divisão da molécula, que se lhes deu a designação geral de iões.

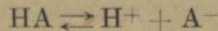
Como vimos, os iões ou são positivos ou negativos; aos primeiros — os que seguem, carregados de electricidade positiva, a caminho do cátodo ou eléctrodo negativo —, deu-se o nome de catiões; aos segundos — os que se dirigem, carregados de electricidade negativa, para o ânodo ou eléctrodo positivo —, o de aniões.

Da mesma maneira que a molécula do ácido se desdobra nos seus iões, também os iões provenientes da disso-



sociação, entrando em contacto, podem reconstituir a própria molécula. Estes fenómenos de desagregação e recomposição molecular têm, como consequência, a criação dum estado especial de equilíbrio dinâmico.

Havendo reversibilidade na reacção, devemos consignar esta característica, na equação correspondente e escrever:



que indica, com clareza, o duplo sentido dessa reacção.

Como bem o compreendemos, a dissociação nunca é completa, porque, havendo reversibilidade nos fenómenos, há também, sempre, formação de moléculas do ácido, à custa dos seus iões. Dêste facto, resulta que, no dissolvente, encontramos, ao lado dos iões, moléculas do ácido não ionizadas.

Mas, independentemente da formação de moléculas, a partir dos seus iões, pode haver uma porção, maior ou menor, do ácido cujas moléculas não tenham sofrido a dissociação.

Como vemos, é a relação entre a parte dissociada e a massa total do ácido que nos permite conhecer o que se chama o grau de dissociação.

Êste grau de ionização é variável, para o mesmo ácido, sob a acção de circunstâncias diversas, entre as quais a mais importante é, sem dúvida, a concentração molecular, ou, dito de outra maneira, o grau de diluição.

Para os vários ácidos, todavia, e sendo o mesmo o volume de água, o grau de ionização é diferente. O que distingue e caracteriza, os ácidos, é precisamente o seu respectivo grau de dissociação que representa um valor, por assim dizer, específico e exclusivo de cada um deles.

Com referência a êste aspecto, convém dizer, desde já, que, do maior ou menor grau de dissociação iónica, dependem as propriedades fundamentais dos ácidos.

Quanto maior fôr a concentração em iões  $H^+$ , resul-

tantes da dissociação — dum ácido, bem entendido —, mais acentuada e enérgica é a sua acidez.

São, por êsse motivo, considerados *fortes*, os ácidos muito ionizáveis, como o Clorídrico, o Azótico, o Sulfúrico, apresentando um grau de dissociação muito elevado.

Ao contrário, os chamados ácidos *fracos*, como o Acético e demais ácidos orgânicos, são caracterizados por um grau de dissociação mais baixo, fraquíssimo até, em relação a alguns deles.

Entre uns e outros, colocam-se os termos intermediários, com graus de dissociação variados.

Como dizíamos acima, as propriedades fundamentais dos ácidos — mais ou menos comuns —, quando em solução aquosa, evidentemente, são devidas ao grau de ionização — variável conforme os ácidos considerados —, que, a bem dizer, dá a medida da sua fôrça acídica.

A propósito da dissociação, é conveniente tomar conhecimento com as expressões algébricas que sintetizam os seus fenómenos e que são respectivamente:

$$\frac{[H^+] \times [A^-]}{[HA]} = K_a$$

a lei de acção da massa e

$$\frac{[Ac.] \alpha^2}{1 - \alpha} = K_a,$$

em função da concentração — em função da diluição, a expressão tomando a forma:

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

a lei ou relação de OSTWALD, que nos permitem conhecer a chamada constante de dissociação dum ácido, quando fôr

conhecido o grau de ionização, ou calcular êste, quando fôr conhecida aquela. Esta constante de dissociação representa, nas mesmas condições de temperatura, um valor notavelmente fixo, para cada ácido, servindo, por êsse motivo, para a sua caracterização.

Em qualquer das expressões anteriores, os colchetes, envolvendo os símbolos, significam que se considera a concentração molecular, ou iónica, mas referida ao litro de solução.

Será conveniente explicar o significado dos símbolos, constantes das três equações, embora sejam quasi todos conhecidos.

Na primeira :

[ H<sup>+</sup> ], é a concentração hidrogeniônica ;

[ A<sup>-</sup> ], é a concentração dos iões A<sup>-</sup> ;

[ HA ], é a concentração molecular da parte não dissociada do ácido ;

K<sub>a</sub>, é a constante de dissociação do ácido.

Nas seguintes :

[ Ac. ], é a concentração molecular do ácido, correspondendo à soma da parte não dissociada [ HA ] e da parte dissociada, isto é: [ Ac ] = [ HA ] + [ H<sup>+</sup> ] ;

α, é o grau de dissociação que se pode exprimir da seguinte maneira :

$$\alpha = \frac{[H^+]}{[Ac.]}$$

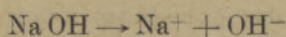
ou, com mais clareza :

$$\alpha = \frac{\text{Concentração das moléc. dissoc.}}{\text{Concentração molecular total}}$$

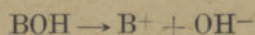
**A dissociação das Bases e dos Sais.** — Tôdas as considerações, feitas anteriormente, acerca dos factos essenciais e característicos da dissociação electrolítica, quando nos refe-

rimos aos ácidos, em geral, se aplicam, de idêntico modo, ao caso das bases e dois sais.

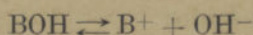
Assim, as moléculas de soda caustica, em solução aquosa, dissociam-se nos seus iões, segundo a equação :



Ou, para usar uma fórmula esquemática, abrangendo tôdas as bases, podemos considerar a dissociação, operando-se do seguinte modo :



E, entrando em linha de conta com o fenómeno da reversibilidade, teremos finalmente :



Os iões, resultantes da divisão molecular, são o grupo OH, ou oxidrilo, com a sua carga eléctrica negativa, e o radical das bases, carregado positivamente.

O que caracteriza as bases é o seu grupo OH<sup>-</sup>, representando o ião negativo, conhecido também pela designação de Hidroxilião.

Como para os ácidos, é à maior ou menor quantidade de iões que se devem as propriedades mais importantes das bases.

São também, *bases fortes*, aquelas que possuem um grau de dissociação elevado, como a Sôda e a Potassa causticas e *bases fracas*, as que se dissociam em muito pequeno grau, como o Amoníaco.

Aplicam-se, às bases, as mesmas fórmulas que exprimem a sua respectiva constante de dissociação e que conhecemos :

$$\frac{[\text{B}^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]} = \text{Kb}$$

ou fórmula da lei da acção da massa e

$$\frac{[\text{Ba.}] \alpha^2}{1 - \alpha} = K_b,$$

em função da concentração, ou

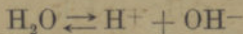
$$\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) v} = K_b,$$

em função da diluição, representando a relação de OSTWALD, para o caso das bases.

Com os sais, fazemos, da mesma maneira, a aplicação da teoria de ARRHÉNÍUS, com as consequências a ela inerentes.

**Dissociação da água.** — Não sendo uma substância electrolítica — por êsse motivo, quasi não conduzindo a corrente eléctrica — no entanto a água, mesmo no estado de pureza absoluta, é susceptível dum certo grau de dissociação, embora mínimo.

O que importa saber-se, é que a divisão da molécula da água se faz, da seguinte maneira:



Vemos que, da dissociação da molécula da água, resultam, um Hidrogenião e um Hidroxilião, isto é, as duas espécies de iões de que depende, podemos dizer, quasi toda a actividade química.

Aplicando a lei da acção da massa teremos:

$$\frac{[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K_{\text{água}}$$

Por várias razões, o termo  $[\text{H}_2\text{O}]$  poderá ser considerado como uma constante.

A dissociação da água sendo insignificante, a parte não dissociada como se confunde com a massa total do líquido; não temos que considerar também a diluição.

Sendo assim,

$$[\text{H}_2\text{O}] \cdot K_{\text{água}} = k,$$

a equação transformar-se há em :

$$[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = k$$

Como para os electrólitos, a dissociação teve, como consequência, a formação ou libertação de iões, providos das suas respectivas cargas eléctricas, da mesma grandeza, mas de sinal contrário.

Resultando, certamente, da molécula da água,  $\text{H}_2\text{O}$ , a formação dum número de Hidrogeniões igual ao número de Hidroxiliões, podemos dar à expressão, ultimamente obtida, a seguinte forma :

$$[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = [\text{H}^+]^2 = [\text{OH}^-]^2 = k,$$

donde se deduz, para valor da concentração hidrogeniônica :

$$[\text{H}^+] = \sqrt{k}$$

e para o da concentração hidroxiliônica :

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{k}$$

**Como entender a neutralidade química do meio** — Comprehendemos, assim, o interêsse enorme que anda ligado à dissociação da água pura; desde que a ionização faz aparecer o mesmo número de Hidrogeniões e de Hidroxiliões, é claro que a água pura representa, por excelência, o meio neutro, exactamente por se compensarem, com todo o rigor, os iões contrários.

A constante de dissociação da água pura foi determinada por numerosos autores e o seu valor é, à temperatura de 18°,

$$[H^+] \times [OH^-] = k = 0,72 \times 10^{-14}$$

ou,

$$k = 10^{-14,14}$$

O valor de  $[H^+]$  ou de  $[OH^-]$  será então :

$$[H^+] = \sqrt{10^{-14,14}} = 10^{-7,07}$$

$$[OH^-] = [H^+] = 10^{-7,07}$$

Antecipando-nos um pouco, quanto à notação  $P_H$ , diremos que a concentração Hidrogeniônica da água pura é representada por  $P_H = 7,07$  e que a concentração Hidroxiliônica é, do mesmo modo, expressa por  $P_{OH} = 7,07$ .

É necessário que nos detenhâmos, suficientemente, nesta noção e neste valor da concentração em iões Hidrogénio, porque êle representa o nível ou ponto de referência, a partir do qual se avaliam e medem as variações de meio químico, no sentido da acidez ou da alcalinidade.

Assentemos, e duma vez para sempre, que a concentração hidrogeniônica da água pura — igual, como sabemos, à concentração Hidroxiliônica — é representada, a 18°, por um valor de

$$[H^+] = 10^{-7,07}$$

e que o  $P_H$  correspondente, — definindo a neutralidade química absoluta — nos é dado pelo valor  $P_H = 7,07$ .

¿O que acontecerá, agora, se juntarmos à água pura, uma porção dum ácido, muito ou pouco dissociável?

Os Hidrogeniões, provenientes da dissociação da sua molécula, vão romper o equilíbrio iónico da água, porquanto, passa a ser maior o número de Hidrogeniões.

Nestas circunstâncias,

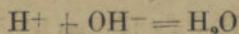
$$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$$

e não

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

como era forçoso.

O que, em seguida, se dará, é a combinação dum número variável de Hidrogeniões com os Hidroxiliões — com formação subsequente de outras tantas moléculas de água —, segundo a reacção:



Esta reacção acaba, quando, novamente, o produto de  $[\text{H}^+]$  por  $[\text{OH}^-]$  for igual á constante de dissociação da água pura, isto é,  $10^{-14.14}$ .

Verifica-se, porém, que o equilíbrio se manteve, mas á custa duma diminuição — variável com o número de Hidrogeniões — na concentração Hidroxiliônica.

Supondo, a título exemplificativo, que, da adição dum ácido, resultava uma solução de concentração Hidrogeniônica,

$$[\text{H}^+] = 10^{-5.23}$$

a concentração Hidroxiliônica correspondente, seria:

$$[\text{OH}^-] = 10^{-8.91}$$

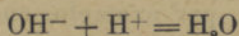
Lançando á agua pura, não agora, um ácido, mas uma quantidade variável duma base, as coisas passam-se em sentido inverso. O equilíbrio

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = k$$

é rompido, a princípio, por um excesso de Hidroxiliões,



resultantes da dissociação do alcali; depois, tendo-se efectuado a reacção,



de formação de água, êle é de novo conseguido, mas com prejuizo dos iões  $\text{H}^+$  que serão em muito menor número.

Continuando a supor que a solução formada teria uma concentração Hidroxiliónica

$$[\text{OH}^-] = 10^{-3,52}$$

a correspondente concentração Hidrogeniónica, tinha então o valor:

$$[\text{H}^+] = 10^{-10,62}$$

Os valores de  $[\text{H}^+]$  e  $[\text{OH}^-]$ , sendo recíprocos, as suas variações são sempre da mesma grandeza, mas de sentido inverso. Devemos estar recordados que o referido produto iónico é sempre igual a um valor constante.

O que sobressai, visivelmente, do que temos dito, é esta importante possibilidade: conhecermos a concentração Hidroxiliónica pelo valor da Hidrogeniónica e vice-versa.

Veremos, em momento conveniente, a vantagem que se sucede a uma semelhante possibilidade.

*A notação  $P_H$ ; razões do seu aparecimento.* — Já, ao considerarmos a constante de dissociação da água, notámos quão pequeno era o grau da concentração Hidrogeniónica  $[\text{H}^+]$  ou Hidroxiliónica  $[\text{OH}^-]$ . Tanto para uma, como para a outra, esse valor pode sofrer consideráveis variações. De tudo isto, resulta que é um problema importante o da representação conveniente, mas exacta, desse valor.

Certamente, não será aconselhavel o emprego duma expressão arimética, obrigando, no caso de as concentrações serem pequenas — e é a regra geral —, ao uso de números



decimais desmesuradamente compridos onde quasi nos confundimos ao classificar as respectivas casas decimais.

Basta-nos dizer, por exemplo, que a uma solução de concentração hidrogeniónica

$$[H^+] = 10^{-8}$$

corresponde uma concentração de 0,000.0008, isto é, de oito centéssimas milionéssimas do ião grama de Hidrogénio, por litro da solução. Notemos que não é o limite mínimo de  $[H^+]$ .

Desde logo, se substituiu pela notação logarítmica que dispensa o uso corrente destas fiadas intermináveis de algarismos em que os zeros ocupam o maior comprimento.

Falar do símbolo  $P_H$ , significa que restringiremos as nossas considerações ao caso especial dos Hidrogeniões, porquanto a sua medida informa-nos acerca da natureza do meio.

Não devemos permitir que passe este ensejo, sem reparar no facto, bem importante, de ser a concentração hidrogeniónica que, efectivamente, mede a acidez e a alcalinidade real ou actual.

O que é importante salientar, mais uma vez, é a circunstância de podermos conhecer as características químicas dum determinado meio, tendo, como dado, simplesmente, a concentração em iões Hidrogénio.

Pensando na grande vantagem e necessidade — justificadas pelos argumentos expostos — de adoptar uma notação prática, propôs SÖRENSEN o uso do símbolo  $P_H$ . Mas, este símbolo não foi criado arbitrariamente, como veremos.

Assim, a lei da acção da massa, expressa pela equação,

$$\frac{[H^+] \times [A^-]}{[HA]} = K_a$$

pode modificar-se, de maneira a dar-nos directamente o valor da concentração hidrogeniónica.

Temos então :

$$[H^+] = K_a \times \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Tomando o inverso, a equação fica :

$$\frac{1}{[H^+]} = \frac{[A^-]}{K_a[HA]}$$

Ora, a forma logaritmica que convem dar-lhe, tem como consequência, a expressão :

$$\log. \frac{1}{[H^+]} = \log. \frac{1}{K_a} + \log. \frac{[A^-]}{[HA]}$$

No caso da lei de OSTWALD, a respectiva expressão :

$$\frac{[Ac.] \alpha^2}{1 - \alpha} = K_a$$

poderá escrever-se :

$$[Ac.] \alpha \frac{\alpha}{1 - \alpha} = K_a$$

Como  $\alpha$  — grau de dissociação — nos é dado pela relação :

$$\alpha = \frac{[H^+]}{[Ac.]}$$

o valor de  $[H^+]$  pode deduzir-se, assim :

$$[Ac.] \alpha = [H^+]$$

Substituindo, na fórmula acima,  $[\text{Ac.}]_x$ , pelo valor achado, resulta:

$$[\text{H}^+] \frac{\alpha}{1-\alpha} = K_a$$

deduzindo-se, em seguida:

$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{1-\alpha}{\alpha}$$

e tomando os recíprocos:

$$\frac{1}{[\text{H}^+]} = \frac{1}{K_a} \times \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

Finalmente, pondo na fórmula logarítmica, temos:

$$\log \frac{1}{[\text{H}^+]} = \log \frac{1}{K_a} + \log \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

Consideremos, por último — e, para o nosso caso, com maior interesse —, a expressão algébrica que nos dá o valor da força eléctromotriz duma Cadeia de Concentração de iões Hidrogénio:

$$\text{F. E. M.} = \frac{RT}{nF} \times \log \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

Em qualquer das formas logarítmicas das três expressões indicadas — para não falar de outras —, nós vemos que a representação — sempre logarítmica também — da concentração em Hidrogénio nos é dada por:

$$\log \frac{1}{[\text{H}^+]} \text{ ou } -\log [\text{H}^+]$$

Toma-se, em todas elas, o logaritmo do recíproco da

concentração hidrogeniônica. Foi exactamente para esta expressão,

$$\log \frac{1}{[H^+]}$$

que SÖRENSEN propôs o conhecido símbolo ou notação de  $P_H$ , hoje universalmente adoptado. \*

Digamos, mais uma vez, para fixar noções:  $P_H$  é o *logaritmo do recíproco da concentração hidrogeniônica ou cologaritmo da concentração hidrogeniônica, ou ainda, o expoente, tomado com sinal contrário, da potência de 10 que exprime a concentração hidrogeniônica.*

Vemos bem que, dêste modo, não temos da concentração hidrogeniônica um valor directo que nos exprima essa concentração.

Exemplificando com

$$[H^+] = 10^{-4}$$

o valor directo que a expressão nos daria era 4, isto é, o valor, tomado com sinal contrário, do expoente da potência de base 10, representativa da concentração hidrogeniônica dada.

Desde que  $P_H$  é o expoente, tomado com sinal contrário, da potência de  $[H^+]$ , é evidente que as suas variações se dão na razão inversa das da concentração hidrogeniônica. Esta noção, do sentido inverso ou recíproco, das variações, é essencialíssima para evitar confusões, quando se analise o significado do  $P_H$  numa solução qualquer.

E preciso, no entanto, entrar ainda em certos detalhes do seu aparecimento, para podermos ter uma lúcida e perfeita compreensão do seu incalculável valor.

---

\* Também podemos usar, para a representação dessa concentração, o símbolo  $C_{H^+}$ .

A grande vantagem duma semelhante notação está em podermos exprimir todos os valores — e a sua gama é extensíssima! — da concentração hidrogeniônica, por números simples, a maior parte das vezes com muito poucos algarismos e variando entre limites relativamente estreitos.

Comparemos com a representação, simplesmente arimética; a diferença é flagrantíssima, como bem o podemos notar, analisando o quadro a seguir:

$[H^+]$	$10^{0,3}$	$10^0$	$10^{-1}$	$10^{-7,07}$	$10^{-13}$	$10^{-14}$	$10^{-14,3}$
$P_H$	$-0,3$	$0$	$1$	$7,07$	$13$	$14$	$14,3$
	Acidez			Neutra-	Alcalinidade		
	←			lidade	→		

Este quadro mostra-nos não só o sentido das variações de  $[H^+]$  e  $P_H$ , mas também os seus respectivos limites.

Assim,  $P_H$  vai desde um mínimo  $-0,3$ , correspondendo a uma solução seis vezes normal de ácido clorídrico, até um máximo de  $14,3$ , correspondendo a uma solução, também seis vezes normal, de soda cáustica.

As desvantagens que se lhe apontam — não considerando já a confusão para os desprevenidos — são, entre outras, a falta de objectividade.

Com efeito, só indirectamente, nós conhecemos o valor das concentrações. Uma vez encontrado o verdadeiro valor, carecemos de referi-lo ao que representa a neutralidade química do meio, para fazer ideia do seu carácter ácido ou básico.

Tendo-se encontrado um  $P_H$  igual a  $5$ , podemos concluir que

$$[H^+] = 10^{-5}.$$

Ora a concentração  $10^{-5}$  é maior do que a de  $10^{-7,07}$  que representa o valor de  $[H^+]$  da água pura. Vê-se, então, que a solução é ácida.

Idêntico raciocínio teremos que fazer quando a solução é alcalina.

A-pesar-de tudo, foi a notação que prevaleceu, não tendo entrado na prática o uso de formas corrigidas, nela baseadas.

É com ela, também, que representaremos as concentrações hidrogeniônicas.

Estando recordados de que a água pura é o meio que representa a neutralidade, deduzimos, logicamente, que:

$P_H = 7,07$ , significa um meio neutro, por ser de  $10^{-7,07}$   
o valor de  $[H^+]$  na água pura;

$P_H < 7,07$  indica acidez;

$P_H > 7,07$  exprime alcalinidade.

Vemos, dêste modo, o valor extraordinário que tem, para nós, aquela notação.

***Necessidade do conhecimento do  $P_H$ , em Biologia Humana.*** — Passariamos fora dos limites traçados, em ocasião própria, se quiséssemos referir, pormenorizadamente, esta importantíssima faceta do problema em estudo.

É a propósito de alguns grandes capítulos da Fisiologia, da Fisiopatologia e da Clínica que um semelhante trabalho encontrará justificado cabimento. Abre-se então um terreno espaçoso para a aplicação dos conhecimentos elementares que, por agora, se poderão proporcionar.

Que nos baste dizer que as manifestações da vida são, unicamente, possíveis, em condições muito especiais, caracterizadas por estados fisico-químicos determinados, variáveis apenas dentro de limites mínimos. A questão do meio biológico, conduzida sob esta forma, absorveu a atenção dos Biologistas.

No campo da Medicina, há o desejo de conhecer, o mais profundamente possível, as condições especiais de

carácter físico-químico que definem os humores orgânicos, porque era essa uma lacuna importante a preencher, não falando já de algumas entidades clínicas que vão buscar, aos dados fornecidos directamente pelos métodos físico-químicos, indicações imprescindíveis de conducta terapeutica.

O  $P_H$  sangüíneo — o que fundamentalmente nos interessa — tem um valor de 7,35, nos casos normais. A sua latitude de variação fisiológica vai de 7,30 a 7,40, isto é, caracteriza-se por limites muito estreitos.

Parece que as variações compatíveis com a vida não vão além de  $P_H = 6,95$  — em casos de extrema acidose —, no sentido da acidez, sendo ainda desconhecidas, com rigor, as que se possam fazer no sentido da alcalinidade.

Mostram bem, estas referências, a necessidade de sabermos determinar, com precisão, o  $P_H$  do sangue.

#### *Como conhecer as concentrações hidrogeniônicas.*

**Métodos de medida do  $P_H$ .** — Pelo que temos dito, só necessitamos de medir os iões Hidrogénio, para conhecimento exacto do meio químico.

Trata-se, pois, de medir a quantidade de ião-gramas por litro de solução ou, dito mais simplesmente, de medir  $[H^+]$ .

Para efectuar essa importante medida, podemos lançar mão de três métodos diferentes:

**Método de Ostwald**, baseado na velocidade de determinadas reacções químicas, reguladas pela lei das massas e das concentrações;

**Método Electrométrico**, assente no princípio das Cadeias de Concentração;

**Método dos Indicadores**, fazendo uso de indicadores da escala de  $P_H$ .



---

Pelo pouco interesse que nos merece, não nos ocuparemos do primeiro método. Dos dois últimos, apenas faremos um estudo detalhado, em relação ao método electrométrico, o motivo e a razão de ser dêste trabalho.

Por si só, êle constituirá o segundo capítulo do livro, também o mais importante.

Algumas referências breves, sôbre os princípios basilares do método colorimétrico, formam o terceiro e último capítulo.



## CAPÍTULO SEGUNDO

### MÉTODO ELECTROMÉTRICO

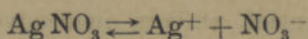
#### AS CADEIAS OU PILHAS DE CONCENTRAÇÃO

O método electrométrico de medida das concentrações iónicas em geral — de que a concentração em iões Hidrogénio representa o caso especial, para nós, interessando, exclusivamente—, também chamado método de POGGENDORF-NERNST, ou potencio-métrico, baseia a sua prática, no conhecimento exacto das Cadeias de Concentração.

O primeiro ponto a esclarecer, será, portanto, o conceito que devemos formar das Cadeias de Concentração, consideradas em geral e, depois, na sua aplicação ao caso particular dos Hidrogeniões.

Consideremos, em primeiro lugar, uma solução dum sal qualquer, Nitrato de Prata, por exemplo; vamos mergulhar nessa solução, uma lâmina de prata.

Como sabemos o Nitrato de Prata, em solução aquosa, dissocia-se nos seus iões :



Quando levamos a lâmina de Prata, ao contacto imediato da solução, ela vai encontrar um certo número de iões  $\text{Ag}^+$ .

O que importa considerar, é que se passam, entre a Prata e a solução, fenómenos de muita importância, a cujo

estudo NERNST se entregou, dando-nos conta da sua natureza e da maneira de os exprimir por fórmulas adequadas.

A lâmina de Prata torna-se origem da formação e libertação de iões  $\text{Ag}^+$  que passam para o soluto, carregados de electricidade positiva. O que, em consequência disto, acontece, é que a lâmina fica carregada negativamente.

Chama-se *tensão de dissolução*, à tendência que o metal apresenta, nestas circunstâncias, para se dissolver, no estado de iões, como vemos.

É claro que será variável o número de iões que, tendo origem no metal, passará para a solução. Esse facto depende, não só da natureza do metal, mas, sobretudo, da concentração iónica da solução, porque, da parte desta, semelhante tendência se reconhece nos respectivos iões, com relação à lâmina metálica, estabelecendo-se, por esse motivo, um equilíbrio dinâmico.

Antevemos, porisso, que será em relação a soluções muito diluidas que a *tensão de dissolução* produzirá os seus maiores efeitos, pois que, nessas condições, a ionização do metal atinge maior grau.

Comprendemos também, do mesmo modo, o que ocorre, quando a solução é muito concentrada. Então, a *tensão de dissolução* sendo inferior à pressão osmótica, um certo número de iões — catiões, bem entendido — da solução reune-se à lâmina, resultando daí a formação de cargas positivas, a seu nível, com prejuízo para a solução.

O que importa saber-se é o facto da diferença de potencial estabelecida entre o metal — a que devemos já chamar electrodo — e a solução dum sal do mesmo metal. Essa diferença de potencial, embora inacessível à experiência, pode representar-se. Por raciocínios de termodinâmica e por um desenvolvimento especial que não nos interessa, chegou NERNST à seguinte expressão:

$$E = \frac{RT}{nF} \times \text{Log. } P^+ \text{ Cte}$$

Continuando nesta ordem de ideias, suponhamo-nos em presença duma solução de Nitrato de Prata, também, mas de concentração diferente da anterior, ao seio da qual levamos uma lâmina de Prata.

Pelas considerações feitas, a diferença de potencial entre o eléctrodo e a solução, será dada pela mesma fórmula e tem como valor :

$$E' = \frac{RT}{nF} \times \text{Log } P' \times \text{Cte } *$$

Vamos agora constituir, com as duas soluções diferentes — tendo mergulhados os seus eléctrodos —, um verdadeiro elemento galvânico, estabelecendo a continuidade entre elas e ligando os respectivos electrodos por um fio condutor.

É a um elemento galvânico, formado nestas condições, que se dá o nome de Pilha ou Cadeia de Concentração. Há também quem lhe dê o nome de Célula de Concentração. Parecem-nos mais adequadas as designações anteriores.

Chamam-se cadeias de concentração, para frisar bem o facto de ser a diversidade de concentrações o motivo da diferença de potencial que, na verdade, passa a zero, quando forem iguais os seus respectivos valores.

O que há de característico, em tais Pilhas, é a identidade, de natureza química, entre o electrodo e um dos iões da solução — precisamente aquele cuja concentração queremos conhecer.

Dispostos os elementos, como indicámos, o que se passa? Uma diferença de potencial em circuito — uma corrente eléctrica, portanto —, determinada pelos valores

---

\* Nesta fórmula, como na anterior e nas seguintes, a notação Log. significa logaritmo neperiano ou natural. Passa-se para os logaritmos vulgares ou decimais, por meio de uma operação indicada oportunamente.

diferentes da força electromotriz, ao nível de cada uma das soluções.

Essa diferença de potencial obtem-se, achando a diferença entre as expressões anteriores e será, fazendo E corresponder à solução menos concentrada:

$$\begin{aligned} \text{F. E. M.} = E - E' = & \left[ \frac{RT}{nF} \times \text{Log } P + \text{Cte} \right] \\ & - \left[ \frac{RT}{nF} \times \text{Log } P' + \text{Cte} \right] \end{aligned}$$

donde deduzimos:

$$\text{F. E. M.} = \frac{RT}{nF} \times \text{Log } \frac{P'}{P}$$

e, como são equivalentes, pressões osmóticas e concentrações, resulta finalmente:

$$\text{F. E. M.} = \frac{RT}{nF} \times \text{Log } \frac{C'}{C}$$

como a fórmula que nos dá o valor da força electromotriz duma Pilha de Concentração.

Nesta fórmula, bem como nas antecedentes — necessárias para uma certa continuidade do desenvolvimento das expressões —, as letras empregadas têm o seguinte valor:

R — é uma constante dos gases, igual a 8,3129446 joules internacionais;

T — é a temperatura absoluta, quere dizer,  $273 + t$ , sendo 273 o valor do chamado zero absoluto e  $t$  o número de graus centígrados;

$n$  — é a valência do ião considerado;

F — é o Faradey, igual a 96,540 coulombs;

$C'$  e  $C$  — equivalendo a  $P'$  e  $P$  — representam as concentrações iônicas.

**Caso especial dos Hidrogeniões.** — Tratando-se de soluções cuja concentração em iões  $H^+$  nós queiramos conhecer, a fórmula de NERNST modifica-se, no sentido duma maior simplicidade, se a concentração hidrogeniónica duma das soluções fôr normal, isto é, igual a um ião grama por litro.

Nestas condições, temos :

$$\text{F. E. M.} = \frac{RT}{nF} \times \text{Log} \frac{1}{H}$$

porque o quociente  $\frac{C'}{C}$  passa a ter, por numerador, o valor da concentração hidrogeniónica da solução normal, isto é, a unidade, e o denominador é representado pela concentração em iões  $H^+$  da solução a conhecer.

Sabemos que no quociente  $\frac{RT}{nF}$

R = 8,3129446 joules internacionais ;

T — é a temperatura absoluta, variável conforme o grau termométrico ;

n — é a valência do Hidrogénio, a unidade, portanto ;

F — é o Faradey 96.540 coulombs.

Substituindo então pelos valores conhecidos, teremos :

$$\text{F. E. M.} = \frac{8,3129446}{96,540} T \times \text{Log} \frac{1}{[H^+]}$$

Substituindo, nesta fórmula, o logaritmo natural ou neperiano, pelo logaritmo vulgar, de base 10 — para o que basta pôr aquele, multiplicado pelo factor de conversão 2,303 —, vem :

$$\text{F. E. M.} = \frac{8,3129446}{96,540} T \times 2,303 \times \log \frac{1}{[H^+]}$$

e, feitas as operações :

$$F. E. M. = 0,00019827. T \times \log \frac{1}{[H+]}$$

e, em último lugar, podemos escrever :

$$\log \frac{1}{[H+]} = P_H = \frac{F. E. M.}{0,00019827. T}$$

Como já tínhamos notado, em ocasião anterior, chegamos a uma expressão que nos coloca em presença do símbolo  $P_H$ , pois  $\log \frac{1}{[H+]}$  é, nem mais nem menos, do que o  $P_H$  da notação de SÖRENSEN.

Guiados por considerações teóricas, expressas em forma matemática, chegamos, no fim duma trama complicada de cálculo que não incluímos na íntegra, à equação anterior que nos dá, directamente, o valor de  $P_H$ .

O que nos é preciso, para êsse efeito, é o conhecimento da força electromotriz da pilha de concentração, formada pelos eléctrodos de Hidrogénio, e o da temperatura a que a determinação se effectuou.

Relativamente a esta última, um termómetro de regular sensibilidade —, e para um maior rigor, as medidas seriam feitas com a cadeia de concentração num termostato — indica-nos o número de graus centígrados que, adicionado de 273, nos dá a temperatura absoluta.

É, para a medida ou verificação exacta da força electromotriz da referida cadeia de concentração, que temos necessidade absoluta de fazer uso duma aparelhagem adequada que nos permita realizá-la, em condições de nos merecer a confiança desejada.

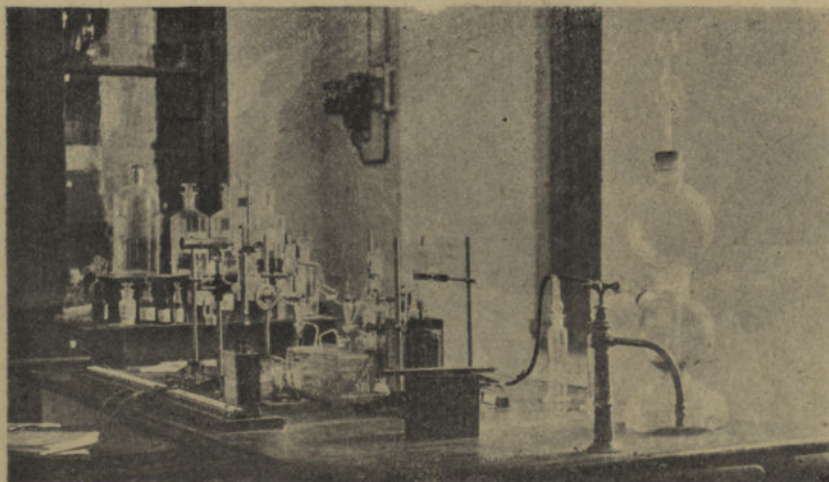
Na pilha de concentração, formada nas condições expostas, admite-se que a diferença de potencial do Eléctrodo de Hidrogénio, mergulhado numa solução normal de iões Hidro-



génio e sob a pressão normal do mesmo gás, é sempre igual a zero, qualquer que seja a temperatura.

Resulta, evidentemente, dêste facto que a força eléctrica achada, corresponde exclusivamente, à diferença de potencial do Electrodo de Hidrogénio, formado com a solução cuja concentração hidrogeniónica desejamos conhecer.

Deduzem-se, então, em consequência do que temos dito,



O APARELHO DE MICHAELIS SOBRE A MESA DE SUPORTE

quais sejam os tramites a realizar, quando quisermos fazer uma medida do  $P_H$ , pelo método electrométrico.

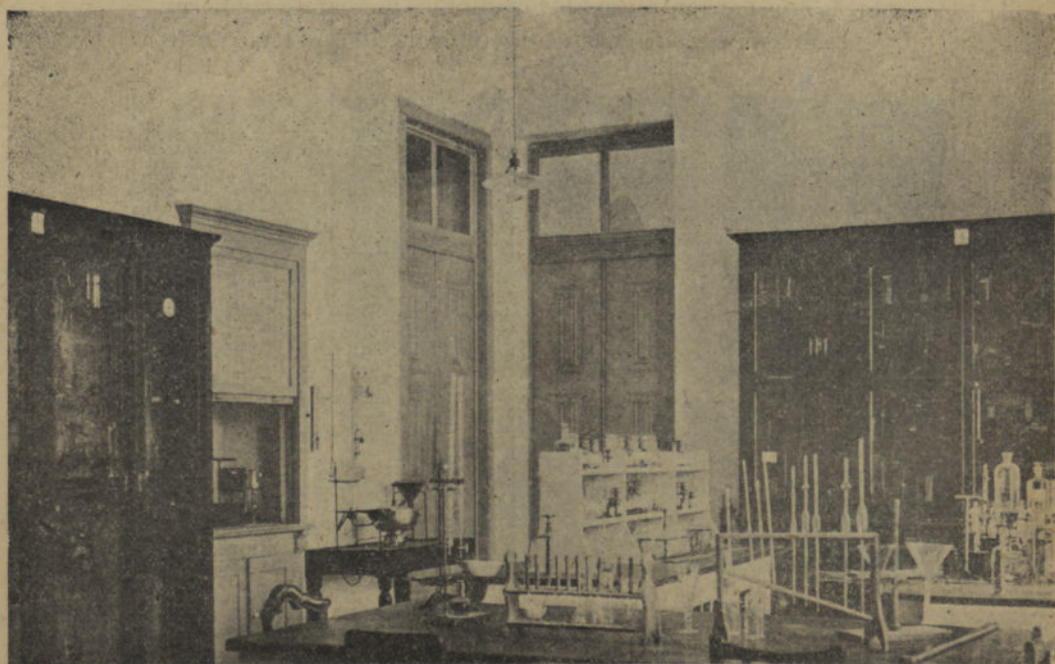
É momento conveniente para prevenirmos que essa medida vai ser feita com o chamado Aparelho de Michaëlis, que o Instituto de Fisiologia possui.

Porisso mesmo, a descrição minuciosa da conduta a seguir, é referente ao aparelho mencionado, pois ela varia, conforme os modelos ou tipos apresentados pelos diferentes autores.

O aparelho de MICHAELIS está instalado na sala de aulas práticas do Instituto de Fisiologia, numa mesa espa-

çosa e em condições de permitir observar, com atenção, as diversas operações.

Com turmas pouco numerosas, é possível fazer determinações perfeitamente compreensíveis, como tivemos ocasião de notar.



UM ASPECTO DA SALA DE AULAS PRÁTICAS DO INSTITUTO DE FISILOGIA

A primeira gravura apresenta-nos a instalação para a medida do  $P_H$ .

Por motivo das especiais circunstâncias de iluminação não pudemos obter uma fotografia em melhores condições de exposição.

A estante que ocupa o topo posterior da mesa está ocupada com o material necessário para os trabalhos.

A segunda gravura mostra-nos o aspecto mais importante da referida sala, vendo-se ainda, sôbre a mesa da direita, uma parte da aparelhagem.

## TÉCNICA DO MÉTODO ELECTROMÉTRICO

### OPERAÇÕES A PRATICAR

São, em síntese muito breve, essencialmente três, as operações a efectuar, quando nos propomos fazer, na prática corrente, uma determinação, mais ou menos rigorosa, do  $P_H$  duma solução qualquer, pelo método electrométrico. Essas diferentes operações, que passaremos a examinar, em detalhe minucioso, são:

- 1.<sup>a</sup> Verificação exacta da força electromotriz dum acumulador de dois volts;
- 2.<sup>a</sup> Aferição rigorosa da força electromotriz do Electrodo de Calomelanos, Saturado, Normal ou Decinormal;
- 3.<sup>a</sup> Determinação, propriamente dita, do  $P_H$  da solução, por meio do Eléctrodo de Calomelanos, Saturado, Normal ou Decinormal.

#### 1.<sup>a</sup> VERIFICAÇÃO EXACTA DA FORÇA ELECTROMOTRIZ DUM ACUMULADOR DE DOIS VOLTS.

Para uma determinação rigorosa da força electromotriz dum acumulador — ou de qualquer outra fonte de energia eléctrica —, carecemos de fazer a sua comparação com uma unidade de medida, verdadeiramente um padrão, de confiança absoluta.

A aparelhagem do  $P_H$  do nosso Instituto tem um elemento padrão que descreveremos, em oportunidade devida,

quando nos ocuparmos do modo de efectuar a referida verificação.

*Acumuladores.* — Para êste género de trabalhos, dispomos de dois acumuladores, diferindo apenas pela capacidade, porquanto, um suporta uma carga dando a intensidade de 60 ampères, ao passo que o outro dá 20.

Antes de nos utilizarmos de qualquer dêles, há que ter um certo número de precauções. Quando o acumulador acaba de ser carregado, o seu potencial é superior a dois volts, sendo, portanto, preciso deixar debitar um pouco de corrente, no próprio circuito de compensação a que, em seguida, aludiremos. Consegue-se, assim, a voltagem desejada que se conserva por bastante tempo.

Desde que a voltagem desce, dos dois volts, a 1,85, é indispensável carregar de novo o acumulador e esperar que êle atinja, os dois volts, estado em que se mantém por um tempo muito longo e duma forma quási constante.

Estudadas as características eléctricas e conhecidos os cuidados preliminares a observar com o acumulador, passemos à descrição e utilidade do elemento padrão com o qual aferimos a força electromotriz do acumulador mencionado.

*Elemento Normal.* — O Elemento padrão, ou Pilha Normal terá que satisfazer, integralmente, um certo número de condições, para que nos possa merecer a absoluta confiança, imprescindível em aparelhos dêste género.

O mínimo que se poderá exigir duma semelhante pilha, é que seja, em primeiro lugar, de preparação relativamente fácil e que as substâncias, necessárias para êsse efeito, sejam quimicamente puras; em segundo lugar, ela deve ter uma força electromotriz — determinada com tôda a possível exactidão — cujas variações, sob a influência das oscilações térmicas, sejam rigorosamente conhecidas.

Uma pilha, obedecendo a estes requisitos fundamentais, foi construída por Latimer-Clark, em 1872. O elemento, hoje usado, é o de Weston, por reunir as qualidades acima indicadas. Esta pilha, o chamado Elemento Normal

de Cadmio, tem um funcionamento muito perfeito, entre os limites de 0° e 40° e está, por esse motivo, especialmente recomendada para os usos delicados, como sejam as medidas rigorosas das concentrações iónicas, duma maneira geral.

Para estas medidas, dispomos dum Weston Internacional, com a escala das respectivas correcções a introduzir com os diferentes graus de temperatura, e dum Elemento Normal de Cadmio, preparado no Instituto. Antes que prossigamos, convém, desde já, dizer que a força electrometriz do Weston Internacional é, a 20°, de 1,°01835 e que é indispensável não esquecer a temperatura a que se executam medidas desta natureza, pois, é variável o potencial da Pilha Normal, consoante os diversos graus da escala termométrica.

*Modo de preparação.* — Vamos, agora, descrever a maneira como preparámos, o Elemento Normal de Cadmio.

Antes de introduzir no vaso — em forma de H — as diversas substâncias, é preciso proceder a uma cuidadosa e complexa lavagem. Lava-se, primeiro, com soda quente e, em seguida, com a mistura de ácido sulfúrico e bichromato de Potássio. Depois de ter passado os líquidos anteriores, por todos os segmentos da pilha — e vezes repetidas —, lava-se com água destilada abundante, algumas vezes também. Finalmente, passa-se pelo alcohol e pelo éter, tendo o cuidado de secar de forma conveniente.

Após estas sucessivas e demoradas operações de lavagem e secagem, o vaso está apto a receber os componentes químicos da pilha.

Esses componentes químicos cujo emprêgo é necessário para a preparação do Elemento Normal de Cadmio, são: 1.° — *Mercúrio puro*; 2.° — *Cadmio puro*; 3.° — *Sulfato Mercuroso*; 4.° — *Sulfato de Cadmio*.

### 1.º MERCÚRIO PURO

Para a sua purificação, é preciso fazer passar o mercúrio destilado do comércio, por um tratamento especial.

Num frasco de capacidade própria, lança-se uma quantidade do referido metal e a mesma porção dum soluto de nitrato mercurioso a 1<sup>o</sup>/<sub>10</sub>, aproximadamente, a que se adicionam algumas gotas de ácido azótico. Agita-se energicamente a mistura, pelo espaço de meia hora; no fim deste tempo, suspende-se a operação e lava-se o mercúrio com água destilada. Em seguida procede-se, de novo, à execução da primeira operação, agitando, da mesma maneira, a mistura e durante o mesmo tempo.

Por fim, fazemos repetidas vezes, a lavagem, do mercúrio, com água destilada. Convém, para esse efeito, sacudir violentamente o frasco que contém o mercúrio e a água.

Depois, seca-se bem o mercúrio, o que se faz, lançando a mistura numa cápsula de porcelana, separando por decantação, quanto possível, a água da lavagem e enxugando o metal com um ou vários tampões de papel filtro.

### 2.º CADMIO PURO

O Cadmio puro foi fornecido por casa de absoluta confiança. Como não pode ser purificado facilmente, num Instituto de Fisiologia, é forçoso obtê-lo de boa procedência. Torna-se necessário, para um completo estado de pureza, que não contenha traços de Zinco.

### 3.º SULFATO MERCUROSO

O Sulfato Mercurioso deve sofrer um tratamento preliminar, antes do seu emprêgo, e que pusemos em prática. Como, eventualmente, poderá conter sais solúveis de mercúrio, é preciso desembaraça-lo desses elementos extranhos e prejudiciais. Para isso, tritura-se, muitas vezes, com

alguns centímetros cúbicos da solução saturada de Sulfato de Cadmio que vai servir-nos. No fim de cada trituração, separa-se do Sulfato Mercuroso, por decantação, o líquido da lavagem. Fica-nos, assim, o sal de mercúrio, convenientemente purificado, de maneira a poder usar-se.

#### 4.º SULFATO DE CADMIO

O Sulfato de Cadmio adquire-se num bom estado de pureza química, dispensando qualquer tratamento preparatório adequado.

Além do sal, carecemos de preparar uma pequena porção do seu soluto saturado. Para isso, trituramos num almofariz, durante meia hora, os cristais, com uma pequena quantidade de água. Devemos fazer esta solução, com algum tempo de antecedência, visto que, a saturação demora alguns dias a obter-se. Só podemos ter a certeza do estado de saturação, quando, decorridos alguns dias, houver ainda cristais, no fundo do frasco; é claro que esses cristais, significando saturação, não se dissolvem.

#### AMÁLGAMA DE CADMIO E PASTA DE SULFATO MERCUROSO

Temos ainda necessidade, a propósito do Elemento Normal, de fazer a Amálgama de Cadmio e a Pasta de Sulfato Mercuroso.

A Amálgama de Cadmio prepara-se, juntando, numa cápsula de porcelana, um fragmento de Cadmio — do peso aproximado de seis gramas — e uma quantidade de mercúrio purificado, de peso seis a oito vezes superior; em seguida, aquece-se, até se obter o estado de fusão homogénea. Espera-se que a amálgama arrefeça um pouco e, ainda no estado flúido, lança-se no interior dum dos ramos do vaso, em quantidade suficiente, como indicaremos.

A pasta de Sulfato Mercuroso obtem-se do seguinte

modo: introduzimos, num almofariz, uma pequena porção do Sulfato Mercuroso que acabou de ser purificado com o soluto saturado de Sulfato de Cadmio; juntam-se-lhe algumas gotas do mercúrio purificado e uma pequena quantidade da solução saturada de sulfato de Cadmio e, depois, mistura-se tudo, intimamente, até obtenção duma espécie de pasta acinzentada. Esta operação é ainda bastante demorada, pois a incorporação do mercúrio é difícil e nunca completa.

\*

Tendo feito a descrição minuciosa de todos os elementos que se tornam indispensáveis para se conseguir o Elemento Normal, só nos resta indicar a ordem de sucessão dos diversos actos de cuja realização depende a preparação do referido Elemento.

Em primeiro lugar, lançamos a Amálgama de Cadmio, ainda suficientemente fluída, num dos ramos do vaso — em forma de H, como dissemos —, até cobrir completamente o fio ou ponta de platina que entra pela parte inferior do referido ramo. Decorridos alguns momentos, a amálgama fica completamente solidificada, tendo nós, assim, o que representa o polo negativo da pilha e que convém marcar. Realizada a primeira etape, a da constituição do polo negativo, vamos deixar cair no fundo do outro ramo do Elemento, uma porção de mercúrio que cubra, também completamente, o fio de platina, que entra, do mesmo modo, pela parte inferior do ramo. É claro que o mercúrio usado, é sempre o que purificámos, pelo processo já descrito.

Fica, desta maneira, formado o polo positivo da pilha. Em seguida, lançamos sobre a superfície livre do mercúrio, uma camada, da espessura aproximada de cinco milímetros, da pasta de Sulfato Mercuroso que acima deixámos feita.

Realizadas estas operações fundamentais — que devem ser conduzidas com o melhor cuidado —, passamos a encher



os dois ramos verticais do vaso, com cristais de Sulfato de Cadmio, tendo o cuidado de não exercer sôbre o seu conjunto uma grande pressão, pois o polo positivo deixa-se deprimir e deformar facilmente, dado o estado flúido do mercúrio.

Como último termo da série de operações, enchemos os dois ramos, com a solução saturada de Sulfato de Cadmio, obtida pelo processo indicado. É preciso, no decorrer dêste enchimento, ter o cuidado de expulsar quaisquer bolhas de ar que fiquem nos intervalos dos cristais; sendo necessário, emprega-se, com êste fim, uma agulha de platina.

Por fim, é preciso fechar ou vedar, cuidadosamente, os ramos da pilha, o que se consegue com dois discos ou rolhas de cortiça. Aplica-se, primeiro, uma dessas rolhas, ao contacto imediato da solução de Sulfato de Cadmio; depois de bem ajustada, parafina-se com rigor. Ao aplicar a rolha no outro ramo da pilha, devemos ter a precaução de deixar uma bolha de ar que se destina a permitir que o líquido se dilate, sem pressão sensível sôbre o vaso, com a subida da temperatura ambiente.

Com o seu conveniente rolhamento, terminou-se a preparação do nosso Elemento Normal que está apto a servir. \*

---

\* Há autores que recomendam o emprêgo duma pasta de Sulfato de Cadmio, a colocar sôbre a amálgama, antes da introdução dos cristais e da respectiva solução saturada.

\*

Ao fazer uso do Elemento Normal, temos de observar um certo número de recomendações.

Em primeiro lugar, a pilha não deve estar exposta à acção da luz, por causa da influência que ela exerce, sobre o sulfato mercurioso. Por esse motivo, o nosso Elemento Normal encontra-se sempre protegido por uma caixa própria.

Em segundo lugar, nunca devemos fazer uso dela, senão em circuitos, mais ou menos compensados, pois, de contrário, e sobretudo em curto circuito, a pilha debita corrente e a sua força electromotriz diminui sensivelmente.

Quando, por lapso, a pilha venha a encontrar-se em curto circuito, ou em circuito muito descompensado, temos necessidade de esperar algumas horas, ou mesmo dias, para que readquiria a sua força electromotriz primitiva.

E indispensável aferir o Elemento Normal, com o Weston Internacional, para haver a certeza do valor da sua força electromotriz, ao fazermos qualquer determinação. Possui o Instituto de Fisiologia, o Elemento padrão, com uma força electromotriz de  $1,^v01835$ , à temperatura de  $20^\circ$  centígrados. A êste propósito, devemos dizer que o nosso Elemento Normal de Cadmio tem exactamente a mesma F. E. M. que a pilha Weston; assim o temos verificado, nas repetidas observações que fizemos. Podemos, portanto, dizer que o Elemento Normal de Cadmio do Instituto representa um padrão ou unidade de medida cuja força electromotriz é, a  $20^\circ$ , igual a  $1,^v01835$ .

É claro que a pilha sofre, com as oscilações térmicas, umas variações de décimas milésimas e, sobretudo, de centésimas milésimas do volt, variações para mais ou para menos, cuja grandeza consta da tabela que acompanha o Weston Internacional, e que são sensivelmente iguais às deste Ele-

mento. Quando se está procedendo a qualquer medida, toma-se sempre nota da temperatura a que se efectua e procura-se, na escala referida, a correcção adequada, correspondente ao grau termométrico. Adicionando ou subtraindo — conforme a temperatura fôr inferior ou superior a 20° — a correcção dada pela mencionada escala, obtemos o verdadeiro valor da F. E. M. do Elemento Normal de Cadmio, em qualquer ocasião que se deseje conhecer.

*Electrómetro Capilar.* — Para completo conhecimento da primeira das operações fundamentais, no comêço indicadas, para a determinação do  $P_H$ , pelo método Electrométrico, falta-nos ainda fazer referência aos instrumentos destinados a medir ou indicar a passagem de corrente e conhecidos pelo nome de electrómetros ou galvanómetros.

Nas nossas medidas, temos usado o método ou processo dos circuitos de compensação que descreveremos em altura conveniente. É evidente, que se torna necessário saber, exactissimamente, quando um circuito se encontra compensado. É, com esse fim, que se afigura indispensável, o uso dum instrumento, duma sensibilidade delicadíssima, que permita um conhecimento rigoroso do estado de compensação exacta.

Por serem, duma maneira geral, de sensibilidade superior à dos galvanómetros, empregam-se, para êstes usos, de delicadeza extrema, os chamados electrómetros capilares, dos quais se encontram modelos diversos, conforme os autores.

Dispensando-nos de algumas alusões sôbre o assunto, devemos dizer que o Instituto possui dois electrómetros capilares, ambos iguais, vindos com a utensilagem do  $P_H$ . São electrómetros, realmente muito sensíveis e práticos, diferindo alguma coisa do primitivo electrómetro capilar de LIPPMANN, embora seja o mesmo o princípio em que assentam.

Com a designação de Electrómetro Capilar, compreen-

demos, além do Electrómetro, propriamente dito, um dispositivo especial que se destina a suportar o instrumento, a permitir uma combinação, muito variada, de movimentos, para o efeito da focagem, e a facultar a observação do menisco do mercúrio, no capilar, por meio dum pequeno microscópio — munido de micrómetro —, adequado a êste tipo de observações.

Os movimentos possíveis do suporte fazem-se no sentido vertical e no sentido antero-posterior. Para isso, há duas cremalheiras próprias, uma situada na parte inferior da peça do suporte directo do instrumento, e a outra situada, em cima e à direita, esta última, accionando apenas a haste que segura directamente o Electrómetro. O microscópio do aparelho tem, igualmente, uma cremalheira que facilita pequenos movimentos de rotação, no plano horisontal.

Devemos dizer que a realização destes movimentos tem em vista, simplesmente, focar, com toda a nitidez, o menisco e ajustar a escala micrométrica.

A peça de suporte do Electrómetro é susceptível, ainda, de dois outros movimentos: o de elevação e o antero-posterior. É desnecessário insistir mais na descrição deste aspecto do aparelho, pois a observação do seu funcionamento é bem mais expressiva do que a sua descrição, mesmo minuciosa.

Com referência ao Electrómetro Capilar, propriamente dito, compõe-se de dois ramos verticais, unidos em cima e em baixo; o ramo direito termina, inferiormente, por uma ampola onde se aglomera a maior parte do mercúrio.

É a união inferior dos dois ramos que representa o capilar e é, na parte vertical dêsse capilar, que devemos observar o menisco, por meio do microscópio. Para mais perfeita visão da imagem, fixa-se-lhe uma lamela, por meio do Balsamo de Canadá, como se faz nas preparações microscópicas.

Cada um dos ramos tem o seu respectivo polo de pas-

sagem de corrente, sempre em contacto immediato e directo com o mercúrio que se encontra em ambos eles.

Para nos servirmos do Electrómetro capilar, começamos por reunir todo o mercúrio do instrumento, no ramo esquerdo do mesmo. Em seguida, collocando o Electrómetro em posição mais ou menos vertical, a coluna de mercúrio — situada apenas à esquerda, enchendo quasi completamente o ramo esquerdo — começa a descer, pela saída e passagem do mercúrio, atravez da anastomose capilar, para o ramo direito, onde vai ocupar a mencionada ampola. Depois de algum tempo de passagem e de a maior parte do mercúrio se encontrar reunida na ampola, a coluna rompe-se no extremo do capilar e cessa o gotejar do metal. Ocorrido este fenómeno, a extremidade da coluna capilar deve encontrar-se, sensivelmente, a meia altura do tubo capilar, na zona compreendida no espaço ou superfície da lamela, para que haja uma boa possibilidade de o menisco ser visto, nas condições já expostas. Sendo preciso, volta a repetir-se esta operação, bastando fazer passar uma parte do mercúrio, contido na ampola, para o ramo esquerdo do instrumento e collocá-lo, de novo, em posição vertical, até que a coluna se quebre.

Com a realização destas operações — sempre conduzidas com o máximo cuidado —, o Electrómetro está em condições de poder ser utilizado, para os fins delicadissimos a que se destina. Colocamo-lo, portanto, no respectivo suporte — que possui todos os dispositivos necessários para esse efeito — e tratamos, immediatamente, de fazer as respectivas ligações aos reoforos próprios, bem como de proceder à focagem perfeita do menisco e ajustamento da escala da ocular micrométrica.

O suporte do Electrómetro está munido, na parte posterior da sua base, dum dispositivo especial, adequado ao estabelecimento do curto circuito. O referido dispositivo apresenta quatro «bornes» para as ligações: dois para os fios que fazem o circuito próprio do Electrómetro e

dois outros, reservados às ligações com a pilha. Devemos dizer, desde já, que os fios do circuito privativo do Electrómetro, devem ser finos e convenientemente isolados.

Uma vez ligado o Electrómetro, é de grande vantagem proceder à determinação da sua sensibilidade, porquanto, interessa, em alto grau, êsse conhecimento, dada a delicadeza extrema que se exige dum aparelho que permita saber, quando há ou não passagem da corrente mais insignificante, no circuito. Um Electrómetro, nestas condições, deve ser sensível a variações de potencial de décimas milésimas do volt, pelo menos.

O Electrómetro a usar, deve satisfazer às seguintes provas, de fácil execução: abrindo o curto circuito do instrumento, não deve haver a mais pequena variação na posição ocupada pelo menisco; pondo os fios de ligação do aparelho, em comunicação com segmentos de fios de metais diferentes ou, mais simplesmente, em contacto com dois «bornes» deve notar-se uma nítida variação na posição do menisco, quando tomamos os dois «bornes», nos nossos dedos. A mesma variação do menisco, mas em sentido oposto, deverá observar-se, quando se invertem as referidas conexões do circuito.

Há que observar, rigorosamente, um certo número de cuidados, ao fazer uso do Electrómetro Capilar. Em primeiro lugar, o comutador deve encontrar-se sempre em curto circuito, evitando, assim, a passagem de corrente, no circuito próprio do instrumento. Só, nos instantes em que é preciso servirmo-nos do aparelho, se abre o curto-circuito e durante o tempo estritamente necessário para se observar, ao microscópio, o comportamento do menisco de mercúrio, no capilar. Portanto, as sucessivas manobras de verificação do deslocamento do menisco devem ser feitas, com a maior rapidez possível, o que se consegue, com uma pequena prática.

Convirá que nos esforcemos por evitar o lançamento ou a passagem, no circuito do Electrómetro, duma corrente

superior a três décimas do volt. Correntes assim, podem inutilizar-nos o aparelho, por algum tempo, carecendo então esperar 24 horas, pouco mais ou menos, e proceder, nêsse momento, à nova formação do menisco, seguindo as indicações já registadas.

Temos, igualmente, que evitar, quanto possível, um deslocamento acentuado e progressivo do menisco, sob a acção da passagem duma corrente, de certa voltagem, no sentido descendente, porque, se se prolongar a passagem dessa corrente, começará a formar-se uma pequena bôlha de Hidrogénio que perturba o bom funcionamento do aparelho e nos obriga a repetir, uma vez mais, a sua formação.

**Medida da F. E. M. do Acumulador.** — Feita a descrição dos *Acumuladores*, do *Elemento Normal de Cadmio* e do *Electrômetro Capilar*, ficaram suficientemente conhecidos os elementos com os quais vamos agora proceder à realização da primeira operação a efectuar: *verificação exacta da força electromotriz dum Acumulador de dois volts*.

Para a determinação rigorosa da F. E. M. do Acumulador, usamos o chamado circuito de compensação, com régua graduada, que passaremos a descrever.

A instalação do circuito é feita como se indica, bem claramente, no esquema junto.

Este esquema mostra-nos quais os elementos necessários para determinar a força electromotriz do acumulador, bem como a disposição que devem tomar para êsse fim.

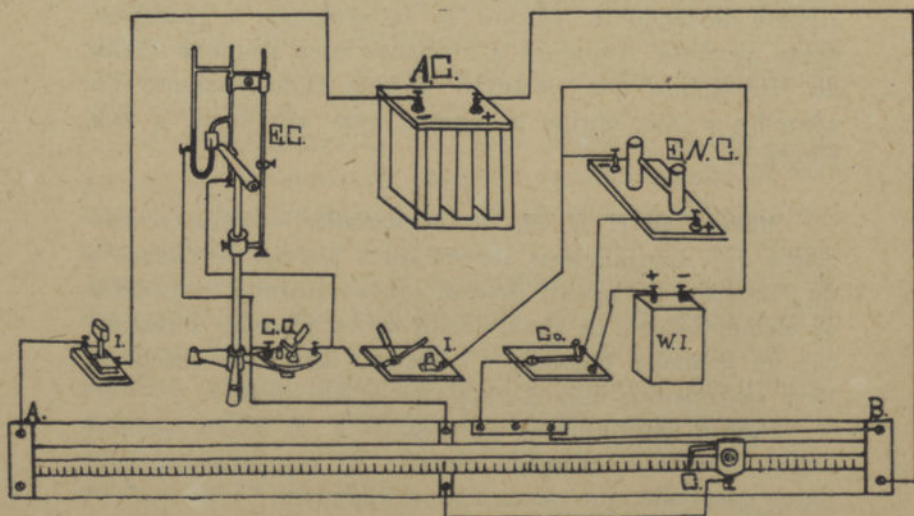
No primeiro plano, está representada a prancha que serve de suporte à régua, graduada em milímetros.

O que há de particular, nesta régua, é o fio, relativamente fino — que, para maior precisão, deveria ser de platina iridiada —, de um metro de comprimento, em contacto, pelas suas extremidades, com peças metálicas que oferecem, cada uma, dois «bornes» de ligação. Sobre o comprimento do fio, move-se um dispositivo — anexo ao polo negativo —,

estabelecendo com êle um contacto directo e perfeito, munido, igualmente, dum «borne» de ligação.

Os «bornes» da régua recebem os fios do Acumulador e os do Elemento Normal de Cadmio, que se encontram no plano posterior do esquema.

Podemos seguir, agora, os circuitos respectivos. O polo positivo do Acumulador liga-se com um dos «bornes» da



ESQUEMA PARA A MEDIDA DA FORÇA ELECTROMOTRIZ DO ACUMULADOR

extremidade direita da régua e o seu polo negativo com um dos da extremidade esquerda. No trajecto do negativo, está disposto um interruptor.

O circuito do Elemento Normal, é o seguinte: do polo positivo, sai um fio que se encaminha para um comutador; daqui vai para uma espécie de fixa colocada a meio da régua, dirigindo-se, finalmente, para o «borne» disponível da sua extremidade direita. Do polo negativo, o fio segue para um interruptor de alavanca; em seguida, entra em ligação com o dispositivo de curto-circuito do Electrómetro



Capilar, dirigindo-se, depois, para a ligação respectiva do contacto móvel, para o que entra em relação com uma lâmina metálica, disposta quasi a meio da tábua de suporte da régua.

É o mesmo o circuito próprio do Weston Internacional. Para maior facilidade, encontra-se sempre ligado, como o Elemento Normal. O negativo dos dois elementos passa, em certa altura do seu trajecto, a ser comum como vemos. O positivo está também sempre ligado a um «borne» próprio do comutador já referido. Podemos, portanto, estabelecer o circuito de qualquer destes elementos, ligando a alavanca do comutador ao respectivo «borne».

Facilita-se, assim, enormemente, o controle do Elemento Normal de Cadmio pelo Weston Internacional.

Vemos bem que, para efectuar a medida da força electromotriz dum acumulador — e será o mesmo o processo seguido para as outras fontes de energia eléctrica a conhecer — pomos em prática o conhecido dispositivo da ponte de WHEATSTONE.

No plano médio, encontramos o Electrómetro Capilar — com o seu circuito próprio —, o Weston Internacional e os comutadores e interruptores já referidos.

As letras incluídas no esquema, significam :

- A.C. — Acumulador ;
- A. B. — Comprimento da régua graduada, isto é, 1000 milímetros ;
- E.N.C. — Elemento Normal de Cadmio ;
- W.I. — Weston Internacional ;
- C. B. — Comprimento, em milímetros, do espaço que vai, desde o contacto móvel, até ao «borne» de entrada do positivo, marcado com a letra B ;
- E.C. — Electrómetro Capilar ;
- Co. e I — Comutadores e Interruptores.

Agora, tomamos o nosso Acumulador, dotado das características que estudámos, e devidamente carregado. Come-

çamos por ligar os seus polos, aos «bornes» do fio graduado, de maneira que nos fica constituído um primeiro circuito, o circuito próprio do Acumulador. Convem que os fios, destinados a ligar o Acumulador à régua graduada — como sempre, bem isolados —, sejam relativamente grossos, para podermos desprezar a resistência que ofereçam à passagem da corrente, de maneira que a diferença de potencial, ao nível dos polos, seja sensivelmente a mesma que nos «bornes» de ligação do fio graduado.

O circuito do Acumulador deve ser sempre o primeiro a estabelecer-se e alguns momentos antes de proceder às determinações. A êste propósito, é oportunidade para indicar a vantagem que há em manter o referido circuito, sempre fechado, enquanto durar a verificação ou medida a fazer.

Encontrando-se fechado o mencionado circuito, aproximamos o Elemento Normal de Cadmio, e ligamos o seu polo positivo — o correspondente ao mercúrio — ao «borne» da régua graduada, que lhe é destinado. O seu polo negativo é posto em comunicação com o dispositivo de curto-circuito do Eléctrometro Capilar, já conhecido, seguindo, depois, para o contacto movel que se desloca ao longo do fio da mesma régua.

A prancha de madeira que serve de suporte a esta régua oferece, propositadamente, uns dispositivos próprios para tais ligações e que permitem o lançamento ou a passagem de tres correntes eléctricas, de procedência diferente, sem necessidade de instalações novas, adstritas a qualquer delas. O reconhecimento dessa vantagem faz-se sentir, sobretudo, quando queiramos proceder à determinação do  $P_H$  duma solução.

Antes de continuarmos, é muito útil que se aponte a necessidade de o circuito do Elemento Normal se encontrar sempre aberto. Só fechamos o respectivo circuito, nos certos momentos, precisos para a observação do menisco. Fora desses instantes, muito breves, o circuito está interrompido,

evitando-se assim que a pilha debite corrente, num circuito não compensado, ou mesmo, insufficientemente compensado, circunstância esta que nos inutilizaria, por algumas horas, o referido Elemento Normal.

Com respeito aos fios da instalação, convém que sejam relativamente finos e, como sempre, bem isolados; é a regra que só tem a excepção referente aos acumuladores.

Antes de praticarmos qualquer medida, é muito vantajoso deixar cair uma gota de petroleo, sobre os contactos ou ligações.

Ao estabelecermos o circuito do Elemento Normal, já se encontra devidamente focado, o Electrómetro capilar. É preciso focar, nitidamente, e ajustar bem o menisco, a uma divisão maior da escala micrométrica.

Estando todos os elementos aptos para um bom funcionamento, e tendo, de antemão, estabelecido ou fechado o circuito do Acumulador, colocamos o contacto móvel da régua graduada a meio do comprimento da mesma. Liga-se ou fecha-se, baixando a alavanca do interruptor, o circuito próprio do Elemento Normal e, em seguida, abre-se o curto-circuito do Electrómetro capilar e nota-se o modo de comportamento do menisco. Esta observação, como dissemos, em momento anterior, deve ser feita, com a maior rapidez possível, não só para evitar a eventual passagem, demorada — e é o que poderá ocorrer, quando se feche o circuito duma cadeia de concentração, em vez do da Pilha Normal —, duma corrente de potencial relativamente elevado, mas também, para impedir que, casualmente, o Elemento Normal debite, por algum tempo, bastante corrente, num circuito mal compensado. Para diminuir, na medida do possível, o tempo de duração desta delicada fase das medidas, é de tóda a vantagem que, mesmo antes de abrir o curto-circuito — o que se faz, levantando, com a mão esquerda, uma alavanca própria —, estejamos bem atentos, com a nossa vista sobre a ocular do microscópio, vendo perfeitamente o menisco e aguardando o seu possível desloca-

mento, logo que se estabeleça o circuito próprio do Electrómetro.

Desde que, ao abrir o mencionado curto-circuito, se observou o sentido do deslocamento do menisco, fecha-se, imediatamente — baixando a referida alavanca —, êsse mesmo circuito e, imediatamente também, se interrompe a corrente da pilha.

Em seguida, vamos actuar sôbre o contacto móvel, imprimindo-lhe movimentos diferentes, conforme o sentido do deslocamento do menisco. Se êste fez um movimento de descida, deslocamos o ponto móvel, para a esquerda; quando, pelo contrário, o menisco subiu, desviamos o contacto móvel, para a direita. Podemos graduar, embora um pouco grosseiramente, a grandeza dos movimentos a fazer sofrer ao contacto móvel, pela rapidez e comprimento do percurso, seguido pelo menisco, nos seus deslocamentos. \*

Por algumas tentativas repetidas — nas quais é indispensável seguir, com todo o rigôr, as cautelas e os trâmites indicados —, movendo convenientemente o contacto móvel, no sentido apropriado, chegamos a um momento em que as oscilações, no mesmo sentido, são já muito curtas e demoradas. Quando assim aconteça, imprimimos ao ponto móvel, um movimento do qual resulte que o menisco se desloque, em sentido opôsto, embora com oscilações breves e demoradas também. É neste momento, que vamos executar, verdadeiramente, a operação de regulamento, ou antes, de estabilização da corrente e do contacto móvel, portanto. Imprimindo-lhe ligeiríssimos movimentos, em relação a uma posição intermédia, conseguimos uma imobilização absoluta do menisco, o que constitue a garantia certa de que não há passagem de corrente e de que o circuito se encontra absolutamente compensado.

---

\* Convém informar que, na instalação, os fios do circuito do Electrómetro são cruzados, embora não se representem assim, por comodidade, no respectivo esquema.

Neste instante preciso, fechamos rapidamente o curto-circuito do Electrómetro capilar e interrompemos o circuito da pilha, mas antes de abirmos o circuito próprio do Acumulador.

Feita a determinação, é indispensável que conservemos o contacto móvel, exactamente na divisão da escala da régua graduada em que ficou, quando o menisco se conservava imóvel, para o efeito de conhecermos, com tóda a fidelidade, o comprimento da escala que nos é necessário para a realização das operações ariméticas que vão seguir-se.

\*

O conhecimento da fôrça electromotriz procurada, do Acumulador, obtem-se, muito facilmente, a partir duma proporção ou simples regra de três, adequada especialmente aos circuitos de compensação.

Substituindo, na referida proporção, os termos pelos respectivos valores, já conhecidos, deduz-se, pelos processos ariméticos habituais, o valor desejado. A fórmula é a seguinte:

$$\frac{F. E. Ac.}{A. B.} = \frac{F. E. P.}{C. B.}$$

Não temos mais do que fazer a substituição, pelos valores, já nossos conhecidos:

F. E. P. — é a fôrça electromotriz da Pilha ou Elemento Normal de Cadmio que é, como sabemos, de 1,01835, à temperatura de 20°.

A. B. — representa o comprimento total do fio ou 1000 mm.

C. B. — corresponde, como vimos, ao espaço que decorre desde o contacto móvel, até ao «borne» de entrada do polo positivo. Como bem se comprehende, é um comprimento

variável, conforme a fôrça electromotriz a medir. A título de exemplo podemos, presentemente, registrar a fôrça electromotriz do Acumulador, achada a quando da primeira determinação da série que seguirá em ocasião própria. Na realização dessa medida, encontrámos para valor de C. B., o comprimento de 498 milímetros.

Como a medida foi operada, à temperatura, no local do aparelho, de 17°, é preciso tomar em linha de conta o coe-ficiente de correcção. Por se tratar de grau termométrico inferior a 20°, adiciona-se ao valor, conhecido a 20°, a correcção constante da escala que acompanha o Weston Inter-nacional. Essa correcção é de 0,00011; por isso, teremos  $1,01835 + 0,00011 = 1,01846$ , como fôrça electromotriz do nosso Elemento Normal, à temperatura referida.

Introduzindo, na fórmula acima, estes valores conheci-dos, resulta :

$$\frac{\text{F. E. Ac.}}{1000} = \frac{1,01846}{498}$$

donde :

$$\text{F. E. Ac.} = \frac{1000 \times 1,01846}{498} = 2^v,0451$$

Obtem-se, assim, o valor de 2<sup>v</sup>,0451, como represen-tando a fôrça electromotriz, procurada, do Acumulador.

É necessário pôr todo o cuidado na realização desta medida, pois a fôrça electromotriz do Acumulador vai entrar sempre, como elemento fundamental, nas determi-nações a fazer.

Conhecida, com todos os seus pormenores, a conducta a seguir, para acharmos, com rigor, a fôrça electromotriz do Acumulador, é-nos permitido continuar o estudo meti-culoso das fases seguintes, de realização essencial, para o objectivo visado — o cálculo do P<sub>H</sub>.

Seguindo a ordem, prèviamente estabelecida, teremos que ocupar-nos, no título immediato, do processo de obter e medir a fôrça electromotriz dum Eléctrodo de comparação, a usar nestas perquisas.

2.<sup>a</sup> AFERIÇÃO DA FORÇA ELECTROMOTRIZ DO ELÉCTRODO DE CALOMELANOS, SATURADO, NORMAL OU DECINORMAL.

*Utilidade do Eléctrodo de Calomelanos.*— A razão justificativa e, mesmo, determinante do seu aparecimento, nesta modalidade de pesquisas, é uma razão simplesmente de ordem prática.

São necessárias, de momento, algumas breves considerações, sôbre a essência do método electrométrico, considerações sôbre as quais se fará uma referência mais detalhada, no fim do capítulo.

Como sabemos, a nossa utensilagem, destinada à medida do  $P_H$ , tem um único fim em vista: medir, com o maior rigor possível, a fôrça electromotriz duma cadeia de concentração. A missão da aparelhagem, e finalidade única, termina, quando operou aquela medida exacta. O que interessa, então, é o valor da fôrça electromotriz, com o qual se consegue resolver a equação que já conhecemos.

Ora, numa cadeia de concentração, é necessário conhecer-se exactamente a concentração da solução dum dos elementos. Portanto, é preciso possuirmos uma espécie de padrão, para o efeito de compararmos com êle, a concentração da solução desconhecida.

Para isso, preparamos uma cadeia de concentração com dois Electrodo de Hidrogénio, um dos quais representa o Eléctrodo de Hidrogénio padrão cuja concentração exacta é conhecida, e o outro a solução desconhecida e cuja concentração hidrogeniônica pretendemos conhecer.

Ora, como bem o compreendemos, o que interessaria em especial, era possuir um Electrodo de Hidrogénio pa-

drão, de valor igual à unidade, um Eléctrodo em que a concentração hidrogeniônica fôsse de um ião-grama por litro de solução. Verificou-se, no entanto, ao pretender dar realização a êste desiderato, que era, na verdade, impossível construir um tal Eléctrodo, dada a impossibilidade de manter a concentração em iões hidrogénio no mesmo grau. Só se conseguiria vencer esta enorme dificuldade, preparando em cada momento preciso, um Eléctrodo a servir imediatamente e, mesmo assim, parece não haver a certeza absoluta do seu valor como têrmo de comparação.

Foi, precisamente, para afastar estes consideráveis obstáculos que a prática encontrava, quando pretendia fazer medidas dêste género, que, desde muito cedo, se pensou na maneira de substituir o Eléctrodo Normal de hidrogénio. Essa substituição fez-se pelo uso dos chamados Eléctrodos de Calomelanos. Prepararam-se estes com o rigor necessário nestes trabalhos, e verificou-se, com tóda a exactidão, a sua fôrça electromotriz, em relação ao Electrodo Normal de Hidrogénio, pelo conhecido mecanismo das cadeias de concentração.

Os motivos que imperaram na consideração dos investigadores, a ponto de constituírem, firmemente, razão de preferência, foram os seguintes: relativa facilidade de preparação técnica, conservação prolongada da sua fôrça electromotriz e inalterabilidade, quási absoluta, da mesma em extensas variações de temperatura. A êste propósito, convém, de igual modo, notar que não se torna necessário possuir vaso de forma adequada ao modo de preparação.

É certo que, actualmente, o Instituto de Fisiologia se encontra fornecido com três Eléctrodos apropriados; mas, antes disso, preparámos nós, dois Eléctrodos de Calomelanos, improvisando, para êsse efeito, uns frascos vulgares, de bôca larga, com um dispositivo especial na rôlha e que ainda conservamos. Todavia, por todos os motivos, damos uma decidida preferência aos Eléctrodos, de forma e dimensões apropriadas, enviados do estrangeiro.



Registadas estas considerações, vamos entrar propriamente na maneira de preparar um Eléctrodo de Calomelanos.

*Modo de preparação.*—Dentre os três Eléctrodos de Calomelanos, o mais empregado, é o saturado. As diferenças, entre eles, não incidem em especial sobre o modo de preparação, que é análogo, mas sim, sobre o maior ou menor grau de precisão e de estabilidade da respectiva força electromotriz. Neste particular aspecto, sucedem-se, por ordem decrescente, o Eléctrodo Decinormal, o Eléctrodo Normal e o Eléctrodo Saturado. Para fazer medidas de grande precisão, convém, na verdade, lançar mão do Eléctrodo de Calomelanos Decinormal. Fora destas circunstâncias, empregamos, correntemente, nas nossas determinações, o Eléctrodo de Calomelanos Saturado.

Entendemos de boa oportunidade, indicar que uma das maiores vantagens do Eléctrodo Saturado, está na facilidade com a qual podemos renovar o soluto de Cloreto de Potássio, mais não fazendo do que adicioná-lo, quando tenha baixado o nível do líquido no Eléctrodo. No caso dos outros Eléctrodos de Calomelanos, outro tanto não acontece, pois é, em absoluto, indispensável que a solução de Cloreto de Potássio tenha um título rigoroso e, de facto, Normal ou Decinormal. Facilmente depreendemos a grande dificuldade que há em manter, por muito tempo, o mesmo título de solução, dado o facto da evaporação do líquido.

Depois destas reflexões de conjunto, sobre os Eléctrodos de Calomelanos, entremos propriamente nos detalhes de preparação. Neste aspecto, faremos apenas referência ao Eléctrodo de Calomelanos Saturado, nada oferecendo de particular — a não ser, a titulação das soluções de Cloreto de Potássio — os restantes.

\*

Em primeiro lugar, é preciso tratar de fazer uma conveniente limpeza e secagem do Eléctrodo. Para êsse efeito, lava-se com soda quente e, em seguida, com a mistura de ácido sulfúrico e bicromato de Potássio. Depois de repetir algumas vezes, a lavagem com o último líquido, passa-se, muitas vezes, o Eléctrodo com água destilada, tendo o cuidado de fazer esta operação com intervalos longos, com o fim de retirar completamente qualquer vestígio dos elementos anteriores. Finalmente, passa-se por álcool e, como termo último, pelo eter, esperando-se que fique bem sêco.

O Eléctrodo é constituído por uma parte principal ou corpo, de forma cilíndrica, cujas extremidades terminam em cone rombo. A extremidade superior é uma espécie de gargalo que — com o aparelho pronto — se fecha com uma haste de vidro, tendo no seu interior, um fio enrolado em hélice, soldado a uma ponta de platina que, com a haste na sua posição definitiva, fica distante, apenas de alguns milímetros, da extremidade inferior do corpo do instrumento. A referida haste, esmerilada como o gargalo, no ponto, ou melhor, na superfície conica em que se lhe ajusta, termina pelo «borne» próprio do Eléctrodo.

De pontos opostos, e a níveis diferentes, saem duas tubuladuras, uma, a superior, dirigida para cima, disposta em ângulo; a outra, dobrada em U, segue paralelamente a direcção do corpo do instrumento. Em cada um dos tubos, existe uma torneira esmerilada.

\*

Lavado e convenientemente enxugado o Eléctrodo, vamos lançar na sua extremidade inferior, pelo gargalo, uma pequena quantidade de mercúrio, também purificado, como sempre. Deve introduzir-se mercúrio que chegue para cobrir bem a ponta de platina, o que se faz, experimentando pôr a haste do aparelho na sua posição devida. Convem mesmo que o mercúrio ultrapasse a ponta e cubra a extremidade do vidro.

Em seguida, vamos preparar a pasta de Calomelanos. Para isso, tomamos alguns gramas desta substância, quimicamente pura, e procedemos à sua cuidadosa lavagem, usando a solução de Cloreto de Potássio que vai servir para o próprio Eléctrodo, no caso presente, a solução saturada. Em cada uma das lavagens, é conveniente agitar bem, com uma vareta — de preferênciã, com um agitador de vidro — e esperar que o Calomelanos deposite; então, lança-se fora o líquido de lavagem e recomeça-se, da mesma maneira, umas cinco ou seis vezes.

Uma vez lavado o Calomelanos, vai cobrir-se com uma delgada camada, o mercúrio já introduzido no Eléctrodo; com esse intuito, aspira-se cuidadosamente a espécie de pasta, feita com aquela substância e o Cloreto de Potássio saturado.

Se tivéssemos que preparar os Eléctrodos de Calomelanos, Normal e Decinormal, como realmente preparámos, não teríamos mais do que aspirar a solução titulada correspondente, até que o líquido enchesse, quási na totalidade o Eléctrodo, tendo, porém, o cuidado de evitar a existência de bolhas de ar no tubo inferior do vaso. Logo que se introduziu a necessária quantidade da solução titulada de Cloreto de Potássio, fechamos bem as torneiras do Eléctrodo, convindo, para maior confiança, lubrificar, com uma

pequena gota de vaselina líquida, as referidas torneiras e o esmerilado do gargalo.

Antes de continuarmos na exposição dêste assunto, devemos dizer que, depois da introdução do mercúrio, até ao nível indicado, se procede, em seguida, à colocação definitiva da haste que suporta a ponta de platina que mergulha no metal.

\*

Antes, contudo, de collocarmos, definitivamente, a referida haste, munida da ponta de platina, reconheceu-se a enorme vantagem de submetê-la a uma operação preliminar, chamada amalgamação. Esta operação permite revestir o contacto de platina duma delgadíssima película de mercúrio. Tem-se em vista, com esta operação, prevenir e remediar a possível eventualidade de uma camada capilar do líquido, existente sobre a superfície do mercúrio e do calomelanos, aderir à ponta de platina nua, o que teria, como consequência, um pequeno erro de alguns milivolts, na força electromotriz do Electrodo considerado.

A prática da amalgamação faz-se do seguinte modo: limpa-se a ponta de platina com ácido sulfúrico concentrado e lava-se, em seguida, algumas vezes, com água destilada; coloca-se, depois, a mesma ponta, como cátodo, numa solução de nitrato mercurioso a 1<sup>o</sup>/<sub>0</sub>, adicionada de umas gotas de ácido azótico, servindo-nos dum anodo auxiliar, de platina também. Dispostas assim as coisas, fazemos passar uma corrente de acumulador, de dois volts, durante um tempo muito breve — em regra, um minuto é suficiente —, até que a ponta se encontre revestida duma fina camada de mercúrio. O inconveniente resultante do emprêgo duma corrente muito intensa ou muito prolongada, é a formação de pequenas gotículas de mercúrio que não fica aderente à superfície da platina, como se torna necessário.

Concluída a rápida operação da amalgamação da ponta

de platina, lavam-se, convenientemente, esta e a respectiva haste de suporte e secam-se bem, com papel filtro.

Em seguida, vamos introduzir imediatamente a haste no corpo do Eléctrodo e fixamo-la logo na sua posição definitiva, tendo o cuidado, como indicámos, de lançar uma pequena gota de vaselina líquida no esmerilado correspondente. A entrada da pasta de Calomelanos e do líquido ou solução «titulada faz-se sempre por aspiração, precisamente com o intuito de evitar o levantamento da referida haste, o que determinava a saída da ponta de platina do contacto íntimo com o mercúrio, existente no fundo do Eléctrodo, e a possível ou provável «conspuração» com as substâncias existentes acima da superfície livre do referido metal.

Neste particular aspecto, é muito cabida a seguinte observação e, até, objecção: a forma dos Eléctrodos é a mesma, seja qual fôr o grau de concentração da solução de Cloreto de Potássio; ora, para uma rigorosa execução ou preparação do Eléctrodo de Calomelanos saturado, a respectiva forma deveria possuir um dispositivo qualquer, apropriado para a entrada dos cristais de cloreto de Potássio, sem a necessidade de levantar ou afastar a ponta, enquanto dura a entrada e o lançamento ou colocação dos cristais aludidos, sóbre a camada de Calomelanos. Tornava-se, portanto, necessária uma pequena modificação que permitisse a preparação completa do Eléctrodo, mas sem afastar a ponta de platina do contacto imediato do mercúrio.

\*

Feito este reparo indispensável, poderemos continuar na descrição deste assunto. Com o nosso Eléctrodo de Calomelanos saturado — igual, na forma, aos outros —, introduzimos, primeiramente, o mercúrio purificado, até ao nível marcado pela própria haste ou ponta de platina, colocada na posição que deve ocupar de futuro; em seguida, cubri-

mos o metal com a pasta de Calomelanos, sôbre a qual lançamos uma camada, da espessura aproximada de dois centímetros, de cristais de cloreto de Potássio puro. Dispostas estas duas camadas — a primeira, como vimos, muito fina, não ultrapassando em média dois milímetros —, vamos introduzir e colocar agora a ponta de platina, anteriormente amalgamada, conforme as indicações mencionadas em lugar próprio. É nestas circunstâncias que a referida ponta tem que atravessar substâncias diferentes, antes de chegar ao contacto imediato do mercúrio, onde fica definitivamente colocada. É, por êsse motivo, que a operação da amalgamação se torna indispensável.

Por fim, enchemos, quási completamente, o vaso com a solução saturada de cloreto de Potássio, por aspiração. Verifica-se se há bolhas de ar no Eléctrodo, e fecham-se as respectivas torneiras, como nos casos já referidos; o Eléctrodo coloca-se num suporte apropriado, pronto a servir.

Êste Eléctrodo de Calomelanos saturado, preparado com os cuidados que apontámos, representa um verdadeiro padrão de medida eléctrica, suficientemente rigoroso para os nossos estudos. Por esse motivo, é o usado, como costumamos, nas determinações. É um Eléctrodo muito fácil de conservar, como bem o compreendemos, porquanto, nada mais temos a fazer do que renovar o líquido, quando êste baixe, no interior do vaso, sem a grave preocupação da fidelidade exacta do título. Quando fôr preciso, aspira-se uma quantidade suficiente da solução saturada de Cloreto de Potássio; a evaporação, neste caso, não prejudica, pois o seu efeito seria aumentar a concentração do soluto que se encontra garantida à saturação, pela existência duma espessa camada de cristais de cloreto de Potássio, sôbre a de Calomelanos, como vimos.

Podemos utiliza-lo, durante um ano, aproximadamente, com a confiança que êste género de trabalhos exige. Como os seus congêneres, representa, na cadeia de concentração que com ele venha a constituir-se, o polo positivo.

**Medida da F. E. M. do Eléctrodo de Calomelanos.** — Sabemos, de antemão, qual a força electromotriz correspondente a cada uma das espécies de Eléctrodos de Calomelanos e até as suas respectivas variações, sob a influência das oscilações térmicas do ambiente. Portanto, se prepararmos os nossos Eléctrodos, com os cuidados aqui expressos, possuímos elementos ou unidades de comparação, de valor conhecido.

No entanto, é admissível e muito possível mesmo, alguma pequena diferença, em relação aos valores indicados pelos autores. Tendo em consideração esta eventualidade ha toda a vantagem e até necessidade de submeter os nossos Eléctrodos de Calomelanos a um controle muito rigoroso, comparando-os com um Eléctrodo de força electromotriz conhecida e invariável, uma espécie de padrão rigoroso. Procede-se a uma operação semelhante à que foi feita e se faz sempre, quando nos propomos fazer qualquer medida de forças electromotrices: a da verificação da força electromotriz do nosso Elemento Normal de Cadmio, pelo Weston Internacional.

Para que se possa fazer essa espécie de aferição do Electrodo de Calomelanos Saturado, ou de qualquer outro, e sempre que queiramos determinar o  $P_H$  duma solução, é indispensável que ela possa realizar-se com facilidade e sem grande perda de tempo; portanto, exige-se que seja uma operação prática.

Consegue-se, efectivamente, esse desiderato, por intermédio do chamado Padrão de Acetato de Michaëlis. O Padrão de Acetato é um Eléctrodo especial, feito com uma solução de composição bem conhecida. É um Eléctrodo de Hidrogénio cujo modo de preparação descreveremos, ao versar, em especial, êste assunto.

O que, agora, nos interessa a seu respeito, é que a solução usada é uma verdadeira solução tampão, de maneira que a sua concentração, em iões Hidrogénio, é notavelmente fixa e muito pouco sensível às possíveis

variações térmicas, reunindo, porisso, as qualidades necessárias a uma solução que se destine a servir de unidade de medida rigorosa. O  $P_H$  desta solução é, para temperaturas compreendidas entre 15° e 25°, igual a 4,616.

Convem dizer, desde já, a composição da solução referida:

Acido Acético normal . . . .	100 c.c.
Soda cáustica normal . . . .	50 »
Agua bidistilada . . . . .	350 »

\*

Para medirmos, agora, a força electromotriz do nosso Eléctrodo de Calomelanos Saturado, vamos constituir uma pilha ou Cadeia de Concentração. Tal cadeia é formada, por um lado, pelo referido Eléctrodo Padrão de Acetato, de Michaëlis — cujo modo de preparação será indicado mais tarde —, o qual representa sempre o polo negativo, por outro lado, pelo Eléctrodo de Calomelanos que acabámos de preparar.

Antes de continuarmos nesta exposição descritiva, é útil informar, para já, que o Eléctrodo de Calomelanos representa sempre, em qualquer Cadeia de Concentração, o papel de polo positivo, quando se trata de conhecer o  $P_H$  duma solução dada.

Cada um dos mencionados Eléctrodos encontra-se no seu respectivo suporte. A continuidade dos líquidos — indispensável para que possa dar-se a passagem da corrente — é estabelecida por uma solução saturada de Cloreto de Potássio que se lança numa «cuvette» própria para instalações deste tipo.

O contacto do Eléctrodo Padrão de Acetato com a solução referida é feito por meio dum tubo — de conformação ade-



quada e de calibre próprio — de vidro chamado tubo de Agar-Agar. Em momento oportuno, havemos de fazer alusões detalhadas, com referência ao modo de preparação e finalidade destes tubos. A extremidade superior do tubo, em U, introduz-se no tubo inferior do Eléctrodo de Acetato; para esse efeito, o tubo inferior encontra-se cheio com o mesmo líquido que ocupa propriamente o corpo do Eléctrodo. Também o tubo de Agar-Agar, tem a sua extremidade superior, afilada, por maneira a poder ser introduzido, em comprimento suficiente, para ficar suspenso, com firmeza. Como mais adiante veremos, lançam-se alguns cristais de cloreto de Potássio, no tubo inferior do Eléctrodo.

A extremidade inferior do tubo de Agar-Agar atravessa um dos orifícios da tampa da «cuvette» e mergulha na mencionada solução saturada de Cloreto de Potássio.

O Eléctrodo de Calomelanos, fixo ao seu suporte, baixa-se, de maneira que o seu tubo inferior mergulhe, igualmente, na mesma solução, o que é possível, descendo a a própria haste do suporte.

Abrem-se, em seguida, as torneiras correspondentes dos dois Eléctrodos e fica, assim, francamente estabelecida a continuidade, em todo o trajecto ou em todo o sistema constituído pela cadeia de concentração considerada, continuidade que, como vimos, se torna, em absoluto, necessária, para a passagem da corrente.

Colocados os dois Eléctrodos ao contacto directo do líquido, existente na «cuvette», fazemos as respectivas ligações. A maneira de efectuar as ligações desta cadeia de concentração — como aliás, a de qualquer outra — é a mesma que indicámos, a propósito do circuito do Elemento Normal de Cadmio. A cadeia de concentração vai substituir completamente o Elemento Normal, no circuito de compensação, já conhecido. Há, para esse efeito, um comutador próprio que havemos de descrever, ao tratarmos da determinação, do  $P_H$ .

Como bem nos recordamos, o polo positivo é ligado à

extremidade direita da régua graduada—que recebe, como vimos, o polo positivo do Acumulador—e o polo negativo é ligado ao contacto móvel, depois de atravessar o dispositivo de curto-circuito do Electrómetro Capilar.

\*

O que nós pretendemos é conhecer, com o rigor devido, a força electromotriz da nossa cadeia de concentração. Para isso, estabelecemos, primeiramente, o circuito próprio do Acumulador; decorridos uns breves instantes, vamos também estabelecer o circuito da cadeia de concentração, tendo, ao realizar esta delicada operação, o mesmo cuidado que aconselhámos e tivemos, ao fazer a medida da força electromotriz do Acumulador.

Coloca-se o contacto móvel numa divisão em que se julgue corresponder, embora grosseiramente, a uma relativa compensação de circuito;—como vimos, foca-se o menisco do mercúrio do Electrómetro, e com a vista em posição de espera, aguardam-se os possíveis movimentos de deslocamento, ao abrir o curto-circuito do aparelho; fecha-se o circuito da cadeia de concentração e, em seguida, abre-se o curto-circuito do Electrómetro, tendo o cuidado de o fechar imediatamente, logo que se observe o comportamento do menisco.

Estas operações devem ser feitas, como indicámos, com rapidez, para evitar—é sempre a mesma, a razão—o débito de correntes importantes e a passagem das mesmas no circuito próprio do Electrómetro Capilar, o que prejudicaria a sensibilidade ou até o funcionamento do instrumento, por algum tempo.

Ao fim de algumas tentativas, encontrou-se o ponto exacto da escala graduada em que não há passagem de corrente. Vamos entrar, então, na fórmula que nos dá,

com os dados possuídos, o valor exacto da fôrça electromotriz procurada.

Por várias vezes, no decorrer das nossas determinações de  $P_H$ , fizemos o contróle ou verificação do Eléctrodo de Calomelanos Saturado. Vamos tomar, como exemplo, uma dessas numerosas medidas.

*Determinação da fôrça electromotriz do Acumulador.* — Partindo da fórmula :

$$\frac{F. E. Ac.}{A. B.} = \frac{F. E. P.}{C. B.}$$

vamos substituir os seus termos pelos elementos conhecidos.

O primeiro termo, é a fôrça electromotriz a conhecer; o segundo, é o comprimento da escala graduada de um metro; o terceiro, é a fôrça electromotriz do Elemento Normal de Cadmio, também conhecida; o quarto, o comprimento entre o contacto móvel e o polo positivo ou extremidade direita da régua graduada e que é de 498 milímetros, no caso sujeito.

O valor do potencial do Elemento Normal de Cadmio — igual, como vimos, ao do Weston Internacional —, à temperatura de 20°, é de 1,01835.

A determinação começou a fazer-se com a temperatura de 17°, de maneira que é necessário juntar o coeficiente de correcção, correspondente àquela temperatura, igual a 0,00011.

Com estes elementos e com o valor da fôrça electromotriz do nosso Elemento Normal, temos :

$$\frac{F. E. Ac.}{1000} = \frac{1,01835 + 0,00011}{498}$$

daqui se tira, com muita facilidade, o valor da força electromotriz do Acumulador, a 17°:

$$F. E. Ac. = \frac{(1,01835 + 0,00011) \times 1000}{498} = 2,0451$$

O valor da força electromotriz, procurada, do Acumulador é, portanto, feitas as necessárias operações, de 2,0451. É com êle que temos de entrar em linha de conta, para a operação seguinte.

*Determinação da força electromotriz do Eléctrodo de Calomelanos Saturado.* — Porque, como já o dissemos repetidas vezes, a instalação do P<sub>H</sub> só nos permite a determinação de forças electromotrices, é também, sempre a mesma, a fórmula que nos dá o respectivo valor.

No caso presente, não temos mais do que substituí-la pelos valores conhecidos.

É conveniente dizer que a medida do potencial do Eléctrodo de Calomelanos não é directa, mas o que se obtem é, sim, a força electromotriz da cadeia de concentração em que o Eléctrodo de Calomelanos representa o polo positivo.

Tendo encontrado, na escala graduada, o comprimento de 253 milímetros, fica-nos a fórmula assim constituída:

$$\frac{2,0451}{1000} = \frac{F. E. P.}{253}$$

donde tiramos:

$$F. E. P. = \frac{2,0451 \times 253}{1000} = 0,5174$$

como representando o valor da força electromotriz da cadeia de concentração.

\*

Como indicámos, em ocasião própria, a cadeia de concentração é constituída, além do Eléctrodo de Calomelanos Saturado, pelo Eléctrodo Padrão de Acetato, servindo de termo de comparação.

Para satisfazer a essa delicada finalidade, o Eléctrodo de Acetato possui um conjunto de qualidades que apontámos também.

Dissemos que o referido Eléctrodo tinha um  $P_H$  igual a 4,616 e que esse  $P_H$  era muito constante, entre limites de temperatura ainda afastados.

Torna-se, neste momento, absolutamente indispensável conhecer o valor da força electromotriz, correspondente ao referido Padrão de Acetato, pois que a encontrada diz respeito à cadeia de concentração.

Ora, para conhecermos a do Eléctrodo de Calomelanos Saturado—e, como o temos afirmado, esse conhecimento é essencialíssimo para a medida do  $P_H$ —, é preciso subtrair, da força electromotriz total, o valor relativo à do Eléctrodo de Acetato de Michaëlis.

Para encontrarmos êste valor, teremos que entrar na fórmula que nos dá a conhecer a força electromotriz duma Pilha de concentração, no caso particular dos Hidrogeniões.

A fórmula, para o caso especial do Hidrogénio, é:

$$F. E. M = 0,00019827. T \times P_H$$

O valor do produto dos dois primeiros factores, à temperatura de 18°, é de:

$$0,00019827 \times (273 + 18) = 0,0577$$

O grau térmico, no momento em que procedíamos à aferição do Eléctrodo de Calomelanos, era já de 18°, embora tivéssemos principiado as operações a 17°.

Como o valor do  $P_H$  é de 4,616, vamos entrar com êle na fórmula, e obter a fôrça electromotriz que é:

$$0,0577 \times 4,616 = 0,2663$$

Tendo conhecimento dêste valor, já nos é possível agora conhecer, também, a fôrça electromotriz do nosso Electrodo de Calomelanos Saturado. Nada mais teremos a fazer do que subtrair, da fôrça electromotriz, achada para a cadeia de concentração considerada, a correspondente ao Eléctrodo Padrão de Michaëlis e que acabamos de deduzir, da fórmula antes exposta.

Ora, como a fôrça electromotriz da cadeia de concentração é de 0,5174, vamos subtrair-lhe a correspondente ao Eléctrodo Padrão que é de 0,2663.

Será, dêste modo:

$$0,5144 - 0,2663 = 0,2510$$

Temos, assim, achada a fôrça electromotriz do Eléctrodo de Calomelanos Saturado. Difere, ligeiramente, da encontrada por MICHAELIS, que é de 0,2503.

Embora tivéssemos feito esta verificação com todo o cuidado, determinamos sempre a fôrça electromotriz do Eléctrodo de Calomelanos Saturado, ao iniciarmos qualquer medida de  $P_H$ , com o fim de jogarmos com dados absolutamente exactos.

Pela diferença de valores que apontámos, se infere a utilidade de aferir o Eléctrodo de Calomelanos, embora êle tenha sido preparado com todos os rigores de técnica.

Se o não houvéssemos feito, dávamos a êste Eléc-

trodo de Calomelanos Saturado, o mesmo valor que lhe atribui MICHAELIS, sendo, portanto, inexactos os resultados obtidos, visto haver uma causa de êrro, procedente duma avaliação ou cálculo errado da sua fôrça electromotriz.

3.ª — DETERMINAÇÃO, PRÓPRIAMENTE DITA, DO  $P_H$  DA SOLUÇÃO, POR MEIO DO ELÉCTRODO DE CALOMELANOS SATURADO, NORMAL OU DECINORMAL.

Depois da travessia demorada que acabamos de executar, sôbre as fases ou étapes anteriores cujo conhecimento detalhado, e mais ou menos completo, se nos afigurou como condição indispensável à realização dêste breve estudo descriptivo, encontramos-nos em contacto com a última operação a efetuar, para medirmos, com rigor, o  $P_H$  duma solução dada.)

Assim como repetidas vezes o temos afirmado, o conjunto de aparelhos e instrumentos, reunidos para constituirem a utensilagem do  $P_H$ , não nos permite mais do que uma simples medida de fôrças electromotrizas.

É certo que nos faculta uma exactidão e um rigor, verdadeiramente incomparáveis, sobretudo, mercê da extrema sensibilidade do Electrómetro Capilar e da certeza duma unidade ou medida de comparação, como seja o padrão Weston Internacional que nos serviu — e continua a servir, pois, sempre que iniciamos uma medida, fazemos o respectivo contróle — para aferir, com idêntico rigor, o nosso Elemento Normal de Cadmio.

Como dissemos, para se conhecer o  $P_H$  duma solução qualquer, vamos constituir o que se conhece com a designação de pilha ou cadeia de concentração e que se prepara, por maneira tal, que a solução desconhecida seja representada, na referida pilha, como um Eléctrodo, sendo o outro Eléctrodo uma unidade de medida, de valor bem determinado.

Na prática laboratorial, não se realizam as condições

previstas pela teoria do método. Neste particular aspecto, o ideal seria possuímos o Eléctrodo Normal de Hidrogénio, como Eléctrodo de preparação fácil e cuja fôrça electromotriz se mantivesse, permanentemente, ao mesmo nível. Um tal Eléctrodo não se consegue, para usos correntes de Laboratório, dada a grande instabilidade da sua fôrça electromotriz.

Para fugir a estes graves obstáculos, substituiu-se o Eléctrodo Normal de Hidrogénio, por um outro com as qualidades requeridas. Este Eléctrodo ficou suficientemente descrito e estudado, no título precedente.

Sendo assim, não temos mais do que ocupar-nos do estudo detalhado do modo de preparação do chamado Eléctrodo de Hidrogénio.

Foi já o usado, para medir, com exactidão, a fôrça electromotriz dos Eléctrodos de Calomelanos, na forma de Eléctrodo Padrão de Acetato de Michaëlis.

O modo de preparação dos Eléctrodos de Hidrogénio é o mesmo, ainda que seja diferente a solução cuja concentração hidrogeniônica se quere conhecer. \*

*Preparação do Eléctrodo de Hidrogénio.* — Em primeiro lugar, consideremos a sua forma. \*\* Como se trata dum aparelho especialmente destinado a um fim muito particular, tem uma forma adequada ao seu uso exclusivo. Compõe-se duma parte principal, mais ou menos piriforme, terminando por um tubo recurvado para cima, e de dois

---

\* Tratando-se de soluções, contendo gás carbónico dissolvido — e é, entre outros, o caso do sangue —, há outros cuidados a observar.

\*\* Podemos dizer que cada autor tem apresentado um tipo de Eléctrodo, à semelhança do que acontece com os Eléctrodos de Calomelanos.

Para o sangue e outros líquidos que tenham ácido carbónico dissolvido, é necessário o emprêgo de Eléctrodos especiais, em concordância com a maneira de os preparar que lhes é peculiar.



tubos laterais, inseridos a níveis diferentes, como se vê na gravura e esquema seguintes.

A extremidade superior do corpo do Eléctrodo oferece uma espécie de gargalo esmerilado, por onde entra a haste de vidro que suporta a ponta de platina e que oferece o « borne » de ligação do elemento. O tubo em U, da outra extremidade, está munido duma torneira, assim como as outras tubuladuras laterais.

A primeira operação que o Eléctrodo vai sofrer é, como para os outros, a da cuidadosa lavagem e secagem. A lavagem faz-se com soda quente e, em seguida, com a mistura de ácido sulfúrico e bicromato de Potássio. Passados todos os numerosos segmentos do aparelho com os referidos solutos, lava-se, repetidas vezes, com água distilada, de maneira que não fiquem quaisquer vestígios das substâncias empregadas. Como termo último, passamos pelo álcool e eter e deixamos secar bem.

*Platinagem da ponta da Platina.* — Concluída a lavagem, vamos efectuar uma operação fundamental: a chamada platinagem do Eléctrodo, pela qual o fio ou ponta de platina se cobre duma camada, muito homogênea, de negro de Platina.

Com êste fim, passamos a ponta de Platina em ácido sulfúrico concentrado e lavamos, depois, em água distilada abundante. Em seguida, ligamos o respectivo « borne » ao polo negativo dum acumulador de quatro volts; ao polo positivo do mesmo acumulador, ligamos um eléctrodo auxiliar, também de Platina.

É evidente que o processo seguido para revestir a ponta de Platina duma baínha ou camada do mesmo metal, é um processo de Electrólise. Para êsse efeito, fazemos passar uma corrente eléctrica, da voltagem referida, sob uma intensidade baixa, atravez duma solução de Cloreto de Platina. O que se passa é a dissociação, chamada electro-lítica, do sal que tem como consequência, conduzir para o eléctrodo negativo, os iões de Platina, carregados de elec-

tricidade positiva e para o eléctrodo positivo os outros iões, carregados de electricidade negativa.

A passagem da corrente revela-se, exteriormente, pela efervescência da solução que contém o Cloreto de Platina.

A solução que usamos para a platinagem do Eléctrodo é a seguinte :

Cloreto de Platina . . . .	1gr.
Acetato de Chumbo. . . .	0,gr 007
Água destilada. . . . .	30cc.

Com as ligações feitas pelo modo indicado, vamos introduzir os eléctrodos num recipiente apropriado, contendo a solução. Fazemos passar a corrente eléctrica, durante uma fracção de tempo, variável com os Eléctrodos; assim, no caso de platinarmos, pela primeira vez, um Eléctrodo, é indispensável prolongar a passagem da referida corrente, pelo intervalo de tempo de cinco minutos; quando o Eléctrodo tenha sofrido platinagem anterior, é suficiente uma simples demora de um a dois minutos, para se obter já uma boa camada de negro de Platina.

Concluída a importante operação da platinagem, procedemos à sua cuidadosa lavagem, em água destilada, e vamos submeter o mesmo Eléctrodo a uma segunda operação, igualmente importante e essencial, para o funcionamento do Eléctrodo de Hidrogénio; essa operação ou tratamento consiste na chamada Hidrogenação da ponta de Platina.

Encontra, neste momento, justificado cabimento, a seguinte observação, de todo o interêsse. Teoricamente, um Eléctrodo de Hidrogénio seria constituído pelo próprio gás; ora, a verdade é que se torna impossível constituir, com o Hidrogénio, um corpo sólido.

Este problema recebeu, felizmente, uma solução.

Como vimos, revestiu-se, em primeiro lugar, com uma

delgada, — mas uniforme — camada de negro de Platina, o Eléctrodo desta substância. É claro que o negro de Platina oferece uma verdadeira textura esponjosa — e foi esta particularidade que resolveu, acertadamente, o problema —, de maneira que o procedimento a seguir, é êste: preencher os minúsculos interstícios com o Hidrogénio. O negro de Platina absorve e fixa uma notável quantidade dêste gás.

Eis a razão de ser da Platinagem — já explicada — e da Hidrogenação da ponta de Platina que agora vamos praticar.

*Hidrogenação da ponta de Platina.* — Para constituir uma camada, digamos assim, de Hidrogénio, uniforme, e relativamente densa, não temos mais do que fazer a electrólise dum composto químico de que resulte a libertação do Hidrogénio.

Sendo assim, procedemos à electrólise dum ácido, tendo o cuidado de colocar o nosso Eléctrodo como cátodo, porque os hidrogénios vão dirigir-se, com a sua carga positiva, para êsse polo, fixando-se ao Eléctrodo ou haste de Platina que, por se encontrar revestida duma camada homogénea de negro de Platina, está em condições de poder absorver consideráveis quantidades.

É até, como dissemos, por êsse motivo, que se faz a Platinagem.

Para praticarmos a Hidrogenação do Eléctrodo de Platina, colocamo-lo, como cátodo — servindo-nos, como ânodo, dum outro eléctrodo, também de Platina — numa solução, muito diluída, de ácido sulfúrico, e deixamos passar uma corrente de quatro volts, durante uns dez minutos. A concentração 1 % está geralmente indicada, embora não seja forçoso o emprego de solutos titulados.

Temos o hábito de lançar, no fundo do tubo especial de electrólise, uma pequena porção de ácido sulfúrico concentrado; em seguida, enchemos com água destilada.

A operação da Hidrogenação é relativamente fácil e não carece de fiscalização. Fazem-se as ligações, ou antes,

fecha-se o circuito dos nossos acumuladores, em série, e espera-se o tempo acima indicado.

Logo que se estabelece o circuito correspondente, nota-se, duma maneira bem frisante, a efervescência, devida à electrólise do ácido sulfúrico.

Uma vez terminada a Hidrogenação da haste de Platina, ficamos possuindo um Eléctrodo de Hidrogénio, pois êste gás se fixou, em quantidade muito apreciável, ao negro de Platina.

Realizou-se, por êste modo, um verdadeiro Eléctrodo de Hidrogénio, satisfazendo às condições exigidas pelas considerações de ordem teórica.

É necessário, depois, proceder a uma cuidadosa lavagem do Eléctrodo, com o fim de fazer desaparecer qualquer vestígio do ácido sulfúrico que viria alterar o valor das medidas. Para isso, é conveniente lavá-lo em água distilada e mantê-lo nesta, por algumas horas.

Ao fim daquele tempo, a lavagem considera-se suficiente e concluída, podendo a ponta de Platina ser introduzida — e mesmo colocada definitivamente — no seu respectivo Eléctrodo, ao contacto do líquido cuja concentração hidrogeniônica se pretende conhecer.

\*

Convenientemente preparados, por um lado, o Eléctrodo, por outro, a respectiva ponta ou haste de Platina, vamos proceder ao seu enchimento, com a solução que desejamos estudar.

Antes de introduzir o líquido, é necessário colocar uma pequena gota de vaselina líquida \* nas torneiras do aparelho

---

\* A vaselina usada nos Eléctrodos, deve ser neutra, como bem se compreende.

e no esmerilado do suporte da ponta de Platina. Tem-se em vista, com esta prática indispensável, constituir um espaço vedado, de tal maneira que não possa haver penetração do ar exterior, nem saída do conteúdo gasoso, o que prejudicaria o uso a que o referido Eléctrodo se destina.

Realizadas, portanto, estas pequenas operações, vamos introduzir a solução no Eléctrodo, procedendo por aspiração.

Ao fazermos o enchimento, encontra-se já definitivamente ajustado o suporte da haste de Platina. Deve fazer-se, por aspiração, porque, se introduzíssemos o líquido pelo gargalo do Eléctrodo, ficariam aderentes algumas gotas, o que não convém, pois a superfície do gargalo deve entrar ao contacto do suporte, mas por intermédio da vaselina líquida que não deve apresentar nenhuma solução de continuidade.

Facilita-se, a aspiração, pela existência dos tubos laterais, munidos de torneiras, que oferecem uma forma e uma posição adequadas a êste processo de enchimento. Adapta-se, para êsse efeito, um tubo de caoutchouc, de calibre apropriado.

É muito conveniente levar a solução quasi até à extremidade superior do Eléctrodo, porque, na operação ulterior, há sempre a perda, por derrame, duma certa quantidade de líquido.

*Hidrogenação do Eléctrodo de Hidrogénio.* — Ocupado o Eléctrodo com a solução que nos interessa, temos necessidade de o submeter a uma importante operação, chamada Hidrogenação. É claro que a Hidrogenação do Eléctrodo é muito diferente da Hidrogenação da ponta de Platina, como teremos ensejo de o notar.

O que nós pretendemos, ao efectuar aquella operação, é constituir, no seu interior, uma atmosfera formada exclusivamente pelo Hidrogénio.

Tem-se por objectivo, expulsar, não só todo o ar contido no Eléctrodo, mas também, fazer desaparecer total-

mente os mais insignificantes vestígios do Oxigénio, dissolvido na solução, em estudo.

Há necessidade de proceder dêste modo, visto que a existência do Oxigénio viria introduzir variações no potencial eléctrico.

Podia recorrer-se ao Hidrogénio que o comércio fornece, mas o Instituto prepara êste gás, no momento em que êle é preciso.

Para a obtenção de quantidades, ainda importantes, de Hidrogénio, servimo-nos do aparelho de Kipp — representado na gravura da página 47 —, cuja descrição se nos afigura como desnecessária.

Usamos o zinco do comércio, em chapa, cortado em pequenos fragmentos de alguns gramas, e o ácido clorídrico comercial que diluimos, aproximadamente, a 1:3.

A preparação do Hidrogénio exige uns certos cuidados, mas, com alguma prática, aprende-se a regular a formação do gás e a permitir que a reacção se prolongue, durante uma fracção de tempo razoável, com uma intensidade de produção mais ou menos uniforme.

Para operarmos a Hidrogenação, esperamos o tempo que pareça suficiente para que todo o ar tenha sido expulso do aparelho, e que a corrente gasosa seja formada exclusivamente pelo Hidrogénio.

Não devemos omitir a operação de lavagem ou purificação do gás e que é feita pela sua passagem através de frascos lavadores próprios. O primeiro dos frascos contém um soluto de Permanganato de Potássio a 2% e o segundo, uma solução saturada, ou muito concentrada, de Bicloreto de Mercúrio. Tratando-se de soluções fortemente alcalinas, haveria vantagem em usar, ainda, um terceiro frasco lavador, contendo Soda. \*

---

\* Tem-se em vista eliminar o gás carbónico que se possa formar no frasco de permanganato.

Como referíamos, há uns instantes, aguarda-se a saída dum gás que seja só Hidrogénio. Recebemos êsse gás por meio dum tubo de caoutchouc apropriado que vamos, em seguida, adaptar à tubuladura que conduz o gás à extremidade inferior do corpo do Eléctrodo. Abre-se, depois, a torneira própria da tubuladura que sai da extremidade superior do corpo do Eléctrodo graduando, a abertura de maneira que o gás passe regularmente.

Estabelecemos, por êste processo, a passagem do Hidrogénio, no interior do Eléctrodo, em condições tais, que a corrente gasosa atravessa sempre a massa líquida da solução a estudar.

Ao hidrogenarmos, é necessário que a referida corrente seja duma certa intensidade, por forma que não haja interrupções na passagem do gás. Regulando, cuidadosamente, os elementos da reacção de produção do Hidrogénio, podemos obter uma corrente gasosa nestas condições.

Estabelecida a comunicação do tubo adutor com o Eléctrodo a hidrogenar, deixamos passar o gás durante três minutos. Logo que decorreu êste intervalo de tempo, fechamos a torneira do tubo de saída e esperamos que o Hidrogénio, no interior do Eléctrodo, atinja uma certa pressão; volvidos uns curtos instantes, fechamos igualmente a torneira da tubuladura de entrada.

Com o Eléctrodo assim cheio de Hidrogénio, retiramos o tubo condutor e vamos imprimir umas cinquenta rotações, aproximadamente, actuando sôbre um dispositivo especial de que é munido o suporte próprio dêste Eléctrodo.

Procedendo por esta forma, tem-se em vista estabelecer um estado de equilíbrio, entre a atmosfera de Hidrogénio e a solução em estudo, e também a eliminação dos traços de Oxigénio, existentes no soluto, pela sua transformação em água, sob a acção do Hidrogénio, em presença do negro de Platina.

Depois de alguns momentos de repouso, repetimos

todos os actos praticados nesta primeira hidrogenação; após segundo repouso repetimos ainda a mesma operação, com todos os actos mencionados.

Terminada a última série de rotações, o Eléctrodo está em condições de podermos fazer a determinação do  $P_H$ .

*Tubos de Agar-Agar.* — Ligado à técnica de preparação dos Eléctrodos de Hidrogénio anda, também, a do modo de realizar os chamados tubos de Agar-Agar, a que fizemos já referência.

Em primeiro lugar, é preciso dar-lhes a forma recurvada em U, adequada ao seu uso. Para lhe dar essa forma submete-se um tubo de vidro, de calibre apropriado, ao calor duma lâmpada de álcool que permite recurvá-lo com facilidade.

Feitos os tubos, com a extremidade convenientemente afilada, lavam-se e secam-se. Em seguida, vamos enchê-los, por aspiração, com um gel de Agar-Agar.

A preparação dessa espécie de pasta ou geleia é que deve ser feita, tendo em consideração alguns cuidados e algumas regras.

As proporções em que devem entrar os componentes da mistura, são as seguintes:

Agar-Agar . . . . .	5 gr.
Gelatina neutra . . . . .	5 »
Cloreto de Potássio . . . . .	180 »

Submete-se esta mistura ao aquecimento e procede-se, depois, ao enchimento dos mencionados tubos de vidro, quando a temperatura tenha descido o suficiente. Pelo arrefecimento completo, o gel de Agar-Agar solidifica no interior dos tubos, e conserva-se bem, sem se desprender da sua parede.



O Cloreto de Potássio da mistura acima indicada deve possuir a mesma concentração que o usado no Eléctrodo de Calomelanos.

Como em oportunidade anterior tivemos ensejo de notar, os tubos de Agar-Agar applicam-se à extremidade livre da tubuladura inferior do Eléctrodo de Hidrogénio, também recurvada em U, para êsse efeito. Portanto, a extremidade afilada do tubo fica, por assim dizer, suspensa do Eléctrodo de Hidrogénio, ao passo que a extremidade inferior vai ao contacto da solução saturada de Cloreto de Potássio, mergulhando a uma certa profundidade.

Antes de applicarmos o tubo ao Eléctrodo, é conveniente colocar alguns pequenos cristais de Cloreto de Potássio na tubuladura inferior do mesmo Eléctrodo, prática que oferece duas vantagens simultâneas: manter a saturação, em Cloreto de Potássio, da extremidade afilada do tubo de Agar-Agar; e evitar o chamado potencial de difusão.

É claro que a referida tubuladura inferior do Eléctrodo de Hidrogénio se encontra cheia com a mesma solução cujo  $P_H$  se pretende conhecer.

A êste propósito, é indispensável observar o seguinte cuidado: antes de hidrogenarmos o Eléctrodo de Hidrogénio, devemos proceder ao enchimento completo da referida tubuladura, mas em tais circunstâncias, que não fique retida nenhuma bolha de ar. Compreende-se que, se assim acontecesse, introduzia-se uma considerável resistência no circuito e a determinação da força electromotriz, procurada, seria affectada por uma importante causa de êrro.

Logo que se concluíram as respectivas operações da hidrogenação, o Eléctrodo deverá conservar-se herméticamente fechado, tendo o cuidado, portanto, de verificar se as torneiras estão bem fechadas e têm a vaselina líquida necessária. Só no momento em que realizamos a determinação da força electromotriz, abrimos a torneira inferior do Eléctrodo, para estabelecermos a continuidade dos

líquidos existentes dentro e fora do corpo principal do mesmo Eléctrodo.

Quando não se esteja procedendo a qualquer medida de  $P_H$ , é conveniente guardar os tubos de Agar-Agar, em água destilada, e fechar de novo a torneira inferior do Eléctrodo de Hidrogénio.

\*

Ficou suficientemente descrito o modo de preparação do Eléctrodo de Hidrogénio. Foi assim que se procedeu para o Padrão de Acetato, já muito anteriormente referido e para as soluções diversas cujo  $P_H$  iremos, em seguida, achar.

Como em oportunidade anterior ficou dito, não vamos constituir as cadeias ou pilhas de concentração, com um Eléctrodo Normal de Hidrogénio, como seria teòricamente desejável, porque êste é, pelos motivos então expostos, irrealizável na prática laboratorial. Substitue-se o Eléctrodo Normal de Hidrogénio, por um dos Eléctrodos de Calomelanos (Saturado, Normal ou Decinormal).

Nestas circunstâncias, as diversas cadeias de concentração que venhamos a constituir, têm sempre como elemento de comparação de fôrça electromotriz, um dos referidos Eléctrodos de Calomelanos.

\*

Uma vez estabelecido ou fechado o circuito duma semelhante Cadeia de Concentração, origina-se uma diferença de potencial cuja fôrça electromotriz nos é possível medir.

Conhecida a fôrça electromotriz da respectiva pilha de concentração, temos que resolver apenas, como dissemos,

uma equação do primeiro grau, achando o valor da incógnita  $P_H$ , no caso de pretendermos conhecer o valor das concentrações hidrogeniónicas de quaisquer soluções.

Presentemente, queremos fazer um reparo, duma importância capital, para o caso das forças electromotrices. Tínhamos dito que a Cadeia de Concentração ficaria sendo constituída pelo Eléctrodo de Calomelanos Saturado e pelo Eléctrodo de Hidrogénio cuja concentração hidrogeniónica se deseja conhecer. O que importa saber-se, é que o Eléctrodo de Calomelanos Saturado representa uma medida de potencial, conhecida rigorosamente, e que, portanto, a força electromotriz, correspondente à Cadeia de Concentração considerada, deverá ser diminuída do potencial próprio do referido Eléctrodo de Calomelanos, se queremos ter conhecimento da força electromotriz relativa ao Eléctrodo de Hidrogénio cuja concentração hidrogeniónica se deseja obter.

Logo que determinámos a força electromotriz da Cadeia de Concentração, vamos deduzir a que ficará correspondendo ao Eléctrodo de Hidrogénio, subtraíndo, da força electromotriz global, a que foi encontrada — pelo Eléctrodo Padrão de Acetato — para o Eléctrodo de Calomelanos Saturado.

\*

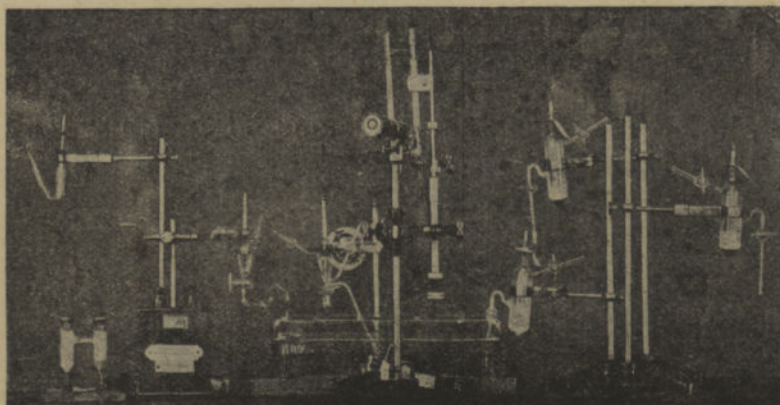
Na intenção de contribuir com úteis elementos de elucidação, incluímos, neste momento, uma gravura e um esquema — antecipadamente anunciados na página 87 —, para ilustrar, na medida do possível, esta parte tão importante da matéria que deixámos exposta, com alguns pormenores.

Entendemos que, antes de entrar na prática do método, seria, na verdade, muito vantajoso um conveniente esclarecimento do texto, com dados que permitissem compreender, o funcionamento da aparelhagem.

Consideremos, em primeiro lugar, a gravura, de que nos servimos para mostrar, em melhores condições, algumas das partes mais importantes do aparelho para a medida de  $P_H$ , pelo método potenciométrico.

Obedecendo, mais ou menos, à ordem seguida na descrição dos assuntos, começaremos por fazer alusões ao Elemento Normal de Cadmio e ao Weston Internacional, dispostos à esquerda.

Notamos bem, em relação ao primeiro, a forma em H



UM ASPECTO DO APARELHO DE MICHAELIS

e as proporções dos seus diferentes segmentos. É mesmo possível distinguir os seus polos pelo aspecto que nos dão o Mercúrio e a Amálgama de Cadmio.

O Weston Internacional apresenta-se resguardado e com os «bornes» protegidos contra possíveis contactos de que resultasse estabelecimento de corrente.

Em seguida, temos o Electrómetro Capilar com os seus inúmeros dispositivos para a focagem rápida e perfeita do menisco de mercúrio no capilar.

Estão bem visíveis: o Electrómetro Capilar propriamente dito — com os seus dois ramos verticais, a ampola e

o capilar —, o respectivo microscópio e, em baixo, o curto-circuito do mesmo — aberto pelo levantamento da alavanca —, onde vão ter os fios, cruzados, da instalação que lhe é própria.

Na parte direita, vemos os três Eléctrodos de Calomelanos — fixos aos seus suportes adequados — todos êles preparados, representando a série desde o Decinormal ao Saturado. Este último está do lado de fora e reconhece-se pela espessa camada de Cloreto de Potássio que se vê sôbre a pasta de Calomelanos.

Mostra-nos ainda a gravura os Eléctrodos de Hidrogénio, colocados nos suportes apropriados. Um dos Eléctrodos está de frente e o outro, mais ou menos de perfil, para se poderem observar melhor a sua forma e as respectivas tubuladuras com as suas torneiras.

Das tubuladuras inferiores, suspendemos os tubos de Agar-Agar que mergulham — como um dos Eléctrodos de Calomelanos — na solução da «cuvette», também representada, adiante do Electrómetro.

Há ainda o Eléctrodo de Hidrogénio em U, a usar em casos especiais, como na medida do  $P_H$  do sangue.

São os Eléctrodos que fazem parte da instalação, pois, como dissemos, há numerosos tipos.

\*

Analizemos agora, com alguma minúcia, o esquema. Ele é, em parte, como vemos, a reprodução do que estudámos anteriormente, a propósito da medida da força electromotriz do Acumulador.

Também, por êsse motivo, a sua descrição nos será mais facilitada.

Ele mostra-nos quais os elementos necessários para uma determinação de  $P_H$ , e a disposição que mais convém

dar-lhes, para que essa medida se efectue nas melhores condições.

Para uma mais perfeita compreensão, sobretudo do trajecto dos circuitos, distanciaram-se bastante — o que, de facto, não acontece com a nossa instalação — alguns dos referidos elementos.

Por comodidade de exposição, consideremos os quatro planos seguintes:

No primeiro plano, encontramos a régua graduada, de um metro, assente no seu suporte. Nela está disposto o fio, já conhecido, ligado às peças metálicas das suas extremidades. Sobre o seu comprimento pode deslocar-se o contacto movel.

Na parte média da tábua de suporte, está representada uma lâmina metálica que possui três «bornes» de ligação, dois dos quais servem para receber o positivo do Elemento Normal de Cadmio e o de qualquer Cadeia de Concentração que venhamos a formar. O terceiro permite estabelecer a ligação com um «borne» da extremidade direita da régua, indicado pela letra B.

No segundo plano, encontramos vários elementos da instalação.

Vemos, primeiro, o Weston Internacional e o comutador, disposto no trajecto do positivo dêste e do Elemento Normal.

Em seguida, vemos colocado um comutador, interposto no circuito negativo do Elemento Normal, do Weston Internacional e das Pilhas de Concentração. Este comutador está munido de três contactos, um dos quais se destina ao Elemento Normal ou ao Weston, e os restantes a duas Cadeias de Concentração.

Depois, encontramos o interruptor de alavanca, comum ao negativo das pilhas referidas, donde seguimos para o Electrómetro Capilar que nos mostra o seu dispositivo de

curto-circuito e os fios de ligação que, como dissemos, na instalação do aparelho, se encontram cruzados.

Ainda neste plano, podemos considerar o interruptor de cavilha, colocado no circuito negativo do Acumulador.

O terceiro plano é formado pelo Elemento Normal de Cadmio e por duas Cadeias de Concentração em iões Hidrogénio.

Observando, com certo detalhe, vemos, à direita, o Eléctrodo de Calomelanos Saturado — representando, como sabemos, o polo positivo destas pilhas —, com o seu «borne» indicado pelo sinal +.

Colocados no meio e à esquerda dêste conjunto, estão dois Eléctrodos de Hidrogénio — representando o polo negativo de cada uma das respectivas cadeias —, com as suas ligações marcadas pelo sinal -.

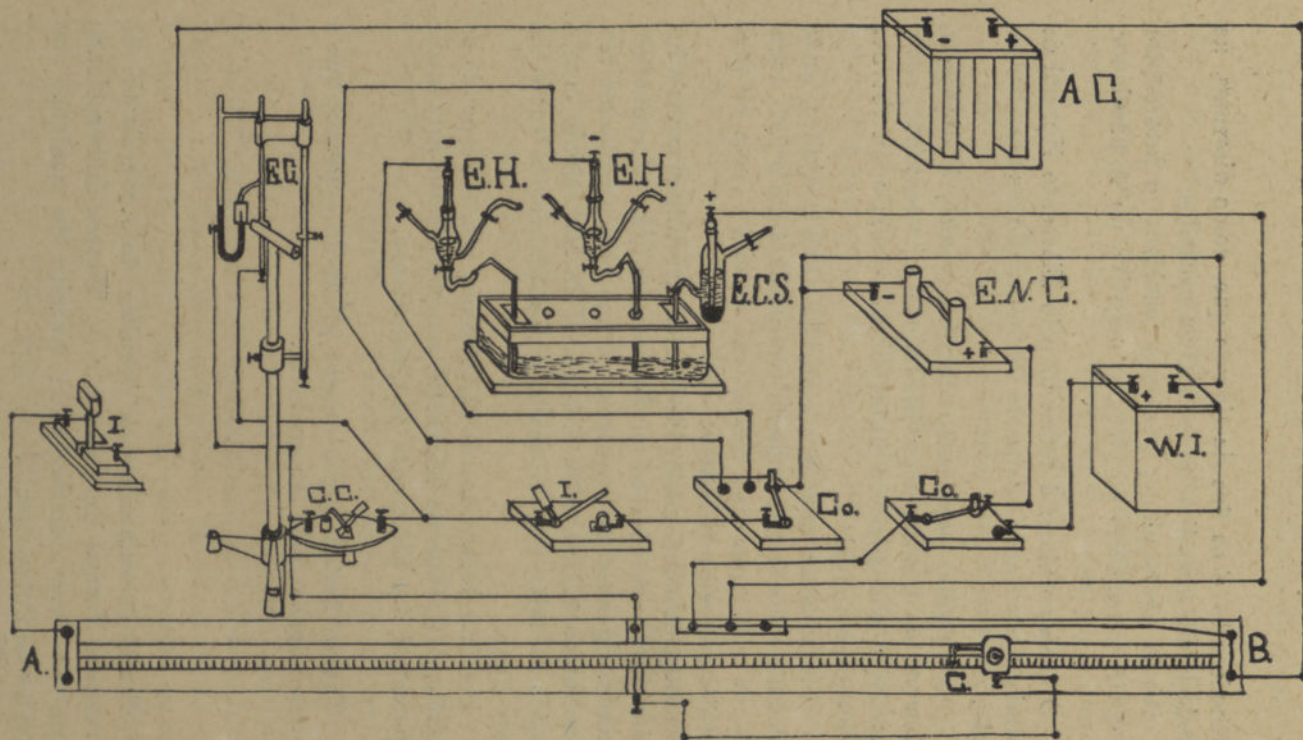
Todos os mencionados Eléctrodos mergulham numa solução saturada de Cloreto de Potássio, contida na «cuvette», também figurada no esquema. Como bem o podemos ver, a comunicação dos dois Eléctrodos de Hidrogénio com o líquido, é feita por intermédio dos conhecidos tubos de Agar-Agar.

Dos dois Eléctrodos de Hidrogénio, um corresponde ao Padrão de Acetato de Michaëlis, sempre preciso para medir o potencial dos Eléctrodos de Calomelanos.

Temos, finalmente, o quarto plano do esquema, que é ocupado apenas pelo Acumulador.

\*

Sendo já conhecidos os circuitos do Acumulador, do Elemento Normal de Cadmio e do Weston Internacional, basta-nos fazer referência ao circuito de qualquer das Cadeias de Concentração.



ESQUEMA DO APARELHO DE MICHAËLIS



O polo positivo — sempre representado pelo Eléctrodo de Calomelanos Saturado — dirige-se, como dissemos, para um dos «bornes» da fixa metálica da régua graduada, seguindo depois para um dos «bornes» da sua extremidade direita.

O polo negativo — variável, conforme o Eléctrodo de Hidrogénio em estudo — vai entrar em relação com uma das três ligações do comutador interposto no trajecto do negativo das diferentes pilhas, dirigindo-se então, para o Electrómetro Capilar e para o contacto móvel, finalmente.

\*

Para maior facilidade, indicamos, em conjunto, a significação das letras. A ordem a que obedecemos é, em parte, marcada pelo lugar que ocupam na proporção donde deduzimos o valor das fôrças electromotrizes.

Dêste modo, temos :

- AC.* — Acumulador ;
- A. B.* — Comprimento da régua graduada, ou 1000 milímetros ;
- E.N.C.* — Elemento Normal de Cadmio ;
- W.I.* — Weston Internacional ;
- E.C.S.* — Eléctrodo de Calomelanos Saturado ;
- E.H.* — Eléctrodo de Hidrogénio ;
- C. B.* — Comprimento, em milímetros, do espaço que vai desde o contacto móvel até à extremidade direita da régua graduada ;
- E.C.* — Electrómetro Capilar ;
- C.C.* — Circuito do Electrómetro ;
- Co.* — Comutadores ;
- I.* — Interruptores.

**Medida do  $P_H$ .** — Com fins meramente didáticos, vamos aplicar o método electrométrico a alguns casos concretos.

Escolhemos, de propósito, os exemplos de que nos servimos para as aulas práticas em que este assunto foi versado.

Devemos dizer que nos conduzimos, nessas determinações, com os cuidados e precauções a exigir, de maneira que os resultados nos merecessem confiança.

É certo que a hidrogenação dos Eléctrodos não foi feita nas melhores condições, por termos usado zinco do comércio que contém sempre, como impurezas, traços de Arsénio. Sendo assim, o gás obtido pode não ser formado apenas por Hidrogénio puro, mas conter Hidrogénio Arseniado.

**Determinação, a título exemplificativo, do  $P_H$  das seguintes soluções:**

Ácido Azótico	a 1%
Ácido Clorídrico	a 1%
Ácido Acético	a 1%
Fosfato Monosódico	a 1%

1.º DETERMINAÇÃO DO  $P_H$  DA SOLUÇÃO  
DE ÁCIDO AZÓTICO A 1%

Ao iniciarmos a série de determinações que vão seguir-se, a temperatura, sobre a mesa da instalação, era de 17°.

É indispensável conhecermos, antecipadamente, a força electromotriz do Acumulador e a do Eléctrodo de Calomelanos Saturado.

O Acumulador empregado foi o de 20 amperes.

Substituindo, na fórmula, os termos pelos valores conhecidos — feita a necessária correcção da força electromotriz do Elemento Normal —, temos a seguinte expressão:

$$\frac{\text{F. E. Ac.}}{1000} = \frac{1,01846}{498}$$

da qual tiramos o valor do potencial do Acumulador, muito simplesmente. Será, então:

$$\text{F. E. Ac.} = \frac{1,01846 \times 1000}{498} = 2,0451$$

Conhecida, assim, a força electromotriz do nosso Acumulador, vamos proceder à aferição do Eléctrodo de Calomelanos Saturado, operação que se pratica por meio do Eléctrodo Padrão de Acetato.

Devemos informar que, no momento em que realizávamos esta operação, a temperatura encontrava-se já a 18°. Em relação a esta temperatura, a força electromotriz do Eléctrodo de Calomelanos é, como vimos anteriormente, de 0,2510.

Como dissemos, constitue-se a Cadeia de Concentração, com o Eléctrodo de Calomelanos e com o Eléctrodo de Hidrogénio, preparado, segundo as regras prescritas, com a solução a 1% de Ácido Azótico.

Esta pilha de concentração, uma vez estabelecido o seu respectivo circuito, torna-se origem duma força electromotriz que vamos medir.

Substituindo, na fórmula comum, os valores já achados, temos a expressão:

$$\frac{2,0451}{1000} = \frac{\text{Cad. Conc.}}{157}$$

donde se tira, muito facilmente, o valor da força electromotriz da Cadeia de Concentração, assim constituída :

$$F. E. M. \text{ Cad. Conc.} = \frac{2,^v0451 \times 157}{1000} = 0,^v3210$$

Mas, a força electromotriz da pilha, que acabamos de achar, é a resultante da soma das forças electromotrices dos Eléctrodos de Calomelanos e de Hidrogénio. Ora, como conhecemos exactamente a que diz respeito ao Eléctrodo de Calomelanos, deduzimos a que corresponde ao Eléctrodo de Hidrogénio, por uma subtracção, conduzida do seguinte modo :

$$F. E. M. \text{ El. H.} = F. E. M. \text{ Cad. Conc.} - F. E. M. \text{ E. C. S.}$$

ou, entrando em consideração com os seus respectivos valores :

$$F. E. M. \text{ El. H.} = 0,^v3210 - 0,^v2510 = 0,^v0700$$

Com êste valor da força electromotriz do Eléctrodo de Hidrogénio, preparado com a solução referida de Ácido Azótico, vamos então resolver a equação que nos exprime essa mesma força electromotriz :

$$0,0700 = 0,0577 \times P_H$$

donde se deduz, muito facilmente :

$$P_H = \frac{0,0700}{0,0577} = 1,213$$

2.º DETERMINAÇÃO DO  $P_H$  DA SOLUÇÃO  
DE ÁCIDO CLORÍDRICO A 1%

Como as determinações que vão seguir-se foram feitas, partindo da força electromotriz do Acumulador de 60 amperes — quando as anteriores o foram, com o de 20 amperes, embora da mesma voltagem —, torna-se necessário, antes de mais, medi-la rigorosamente. Sendo de 18 o grau termométrico, no momento desta operação, a força electromotriz do nosso Elemento Normal de Cadmio é, após a correcção aditiva, de 1,º01842.

Tendo sido de 495 milímetros, o espaço marcado pelo ponto móvel, resulta, applicando a fórmula bem conhecida:

$$\frac{E. Ac.}{1000} = \frac{1,º01842}{495}$$

Donde deduzimos, feitas as respectivas operações, o valor de E. Ac.:

$$E. Ac. = \frac{1,1842 \times 1000}{495} = 2,º0574$$

É conveniente lembrarmos que o nosso Elemento Normal tem a mesma força electromotriz do Weston Internacional e, por êsse motivo, nas fórmulas, empregamos os valores corrigidos que lhe dizem respeito. Se assim não fosse, era indispensável verificar, com o rigor desejado, a força electromotriz do referido Elemento Normal.

Quando, seguidamente, procedíamos à aferição do Eléctrodo de Calomelanos Saturado, a temperatura tinha attingido o grau 19. Recordemos, a êste propósito, a maneira como se conduzem as operações para êste efeito.

Da fórmula:

$$\frac{2,0574}{1000} = \frac{\text{F. E. M. Cad. Conc.}}{252}$$

deduzimos a força electromotriz da pilha de concentração, constituída pelo processo já mencionado, ou seja:

$$\text{F. E. M. Cad. Conc.} = \frac{2,0574 \times 252}{1000} = 0,5184648$$

Presentemente, torna-se necessário averiguar qual é, na referida força electromotriz global, o lugar ocupado pela que corresponde exclusivamente ao Eléctrodo de Calomelanos Saturado. Conseguimo-lo com facilidade, por conhecermos de antemão o  $P_H$  e, portanto, a força electromotriz do Eléctrodo Padrão de Acetato. Esse  $P_H$  é, como vimos, igual a 4,616. Com êste dado numérico, é-nos permitido achar o valor da força electromotriz do Eléctrodo Padrão de Acetato, como fizemos precedentemente.

Sendo feita à temperatura de 19°, o valor da força electromotriz do Eléctrodo de Acetato será:

$$\text{F. E. M.} = 0,0579 \times 4,616 = 0,2672$$

Subtraindo o valor achado, à força electromotriz da Pilha de Concentração, teremos:

$$\text{F. E. M. El. C. Sat.} = 0,5184 - 0,2672 = 0,2512$$

que é a força electromotriz correspondente ao Eléctrodo de Calomelanos Saturado.

Vamos então constituir a Cadeia de Concentração com este Eléctrodo, assim aferido, e com o Eléctrodo de Hidrogénio, preparado com a solução de Ácido Clorídrico a 1%; estabelecido o respectivo circuito, a pilha é a séde duma corrente eléctrica que pretendemos medir.

Entrando com os valores conhecidos na fórmula, teremos:

$$\frac{2,^v0574}{1000} = \frac{\text{F. E. M. Cad. Conc.}}{150}$$

daqui tiramos:

$$\text{F. E. M. Cad. Conc.} = \frac{2,^v0574 \times 150}{1000} = 0,^v3086$$

que representa a fôrça electromotriz da Cadeia de Concentração em estudo.

Importa saber, para o cálculo do  $P_H$ , que no momento em que procedíamos a esta determinação, a temperatura sôbre a mesa das operações tinha atingido já 19°.

Tendo conhecimento das fôrças electromotrizas da Pilha de Concentração e do Eléctrodo de Calomelanos Saturado, obtemos, por diferença, o valor da que cabe, nessa cadeia, ao Eléctrodo de Hidrogénio, preparado com a solução de Ácido Clorídrico a 1%.

Realizando as operações, será, então:

$$\text{F. E. M. El. H.} = 0,^v3086 - 0,^v2512 = 0,^v0574$$

Entrando com este resultado, na fórmula:

$$\text{F. E. M. El. H.} = 0,0579 \times P_H$$

deduzimos:

$$0,^v0574 = 0,0579 \times P_H$$

e finalmente:

$$P_H = \frac{0,0574}{0,0579} = 0,991$$

correspondendo ao  $P_H$  da solução referida.

### 3.º DETERMINAÇÃO DO $P_H$ DA SOLUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO A 1%

A temperatura do ambiente da instalação a que fizemos a medida, era ainda de 19°.

Como são já do nosso conhecimento, as forças electromotrizas, tanto do Acumulador de 60 amperes, como do Eléctrodo de Calomelanos Saturado, vamos entrar, logo de comêço, em linha de conta com a da Pilha de Concentração do Eléctrodo de Hidrogénio e medi-la.

Sendo assim, teremos:

$$\frac{2,^v0574}{1000} = \frac{\text{F. E. M. Cad. Conc.}}{204}$$

donde deduzimos:

$$\text{F. E. M. Cad. Conc.} = \frac{2,0574 \times 204}{1000} = 0,^v4197$$

como representando a força electromotriz da Cadeia de Concentração.



Subtraindo, do valor obtido, o que corresponde ao Eléctrodo de Calomelanos Saturado que é:

$$F. E. M. El. Cal. Sat. = 0,^v 2512$$

ficamos sabendo qual é a força electromotriz do Eléctrodo de Hidrogénio, que contém a solução em estudo. Fazendo as operações, teremos então:

$$F. E. M. El. H. = 0,^v 4197 - 0,^v 2512 = 0,^v 1685$$

Resolvendo, com êste dado, a equação da fórmula:

$$F. E. M. El. H. = 0,0579 \times P_H$$

encontramos o  $P_H$  procurado.

Teremos, dêste modo:

$$0,1685 = 0,0579 \times P_H$$

deduzindo, finalmente:

$$P_H = \frac{0,1685}{0,0579} = 2,910$$

#### 4.º DETERMINAÇÃO DO $P_H$ DA SOLUÇÃO DE FOSFATO MONOSÓDICO A 1%

Ainda na mera qualidade de exemplo, vamos, por último, achar o valor do  $P_H$  duma solução de Fosfato Monosódico a 1%.

Como esta medida foi feita, tendo decorrido algumas horas sobre as precedentes, torna-se necessário, mais uma vez, achar as forças electromotrizas do Acumulador e do Eléctrodo de Calomelanos Saturado.

Passemos, por isso, a ocupar-nos já da primeira. A temperatura a que fizemos estas determinações era de 18°.

Desta maneira, será:

$$\frac{\text{E. Ac.}}{1000} = \frac{1,^v01842}{496}$$

donde tiramos:

$$\text{E. Ac.} = \frac{1,^v01842 \times 1000}{496} = 2,^v0532$$

Tendo, assim, conhecimento da força electromotriz do Acumulador, vamos aferir o Eléctrodo de Calomelanos Saturado, por meio do Eléctrodo Padrão de Acetato — que, com aquele, vai constituir a respectiva Pilha de Concentração — cuja força electromotriz é, como vimos, de 0,^v2663.

Aplicando a fórmula conhecida, vem:

$$\frac{2,^v0532}{1000} = \frac{\text{F. E. M. Cad. Conc.}}{251,5}$$

que nos dá:

$$\text{F. E. M. Cad. Conc.} = \frac{2,^v0532 \times 251,5}{1000}$$

e, feitas as operações:

$$\text{F. E. M. Cad. Conc.} = 0,^v5163$$

Em seguida, subtraindo dêste valor da força electromotriz da Cadeia de Concentração, o que achámos para o

Eléctrodo de Acetato de MICHAELIS, encontraremos o correspondente ao Eléctrodo de Calomelanos Saturado, à temperatura de 18°.

Pelo que dissemos, será então :

$$F. E. M. El. Cal. Sat. = 0,5163 - 0,2663 = 0,250$$

Como repetidas vezes o temos afirmado, essa verificação rigorosa tem que fazer-se sempre, ao procedermos a medidas dêste género.

Ainda que tivéssemos posto todo o cuidado nas determinações, nem sempre os valores da fôrça electromotriz do Eléctrodo de Calomelanos Saturado foram absolutamente concordes; houve, em relação a algumas medidas, diferenças de umas décimas milésimas do volt.

É com êste Eléctrodo de Calomelanos, assim exactamente aferido, que nós vamos constituir a Pilha de Concentração, na qual o Eléctrodo de Hidrogénio é preparado, com todo o rigor, com a solução de Fosfato Monosódico a 1 %.

A conduta a seguir é a mesma dos exemplos anteriores; acha-se, em primeiro lugar, a fôrça electromotriz da Cadeia de Concentração.

Neste caso, teremos portanto :

$$\frac{2,0532}{1000} = \frac{F. E. M. Cad. Conc.}{246}$$

donde tiramos :

$$F. E. M. Cad. Conc. = \frac{2,0532 \times 246}{1000} = 0,5050$$

Depois, subtraindo-lhe a que pertence ao Eléctrodo de Calomelanos Saturado, obteremos a fôrça electromotriz própria do Eléctrodo de Hidrogénio.

Dêste modo, deduziremos:

$$F. E. M. El. H. = 0,5050 - 0,250 = 0,2550$$

Com o resultado assim encontrado, vamos entrar na fórmula que nos permite achar o valor de  $P_H$  e que é, como sabemos:

$$F. E. M. = 0,0577 \times P_H$$

Substituindo pelo valor obtido, vem:

$$0,2550 = 0,0577 \times P_H$$

e, por fim:

$$P_H = \frac{0,2550}{0,0577} = 4,415$$

Para a solução de Fosfato Monosódico a 1%, o valor do  $P_H$  procurado é então de 4,415.

\*

A ajuizar pelo que expusemos, circunstanciadamente, com relação ao método electrométrico, poderia o leitor convencer-se de que as medidas efectuadas nas soluções que indicámos — a título de exemplo, apenas —, só com uma morosidade desalentadora poderiam chegar a cabo.

Ora, urge informar que, de facto, a prática duma medida de  $P_H$ , por êste método, se pode fazer num espaço de tempo que medeia sensivelmente entre cinco e dez minutos.

Como desde já convém prevenir, não se anda mais depressa se fizermos o emprêgo do método dos Indicadores. Pelo contrário, êsse tempo será, na maior parte dos casos, insuficiente.

**Erros do Método Electrométrico; suas causas e como evitá-las.** — Não deveríamos considerar terminada a exposição d'êste importante capítulo, sem fazer algumas alusões, muito breves, sôbre as causas de êrro do método.

Sendo embora o mais rigoroso, o método electrométrico não é isento de êrros, de natureza diversa, que convirá tomar em linha de conta.

Como é da essência do método a determinação de fôrças electromotrices, compreendemos que os resultados obtidos possam ser viciados por diferentes motivos.

Assim, se a instalação dos circuitos não tiver sido feita com os cuidados que enunciámos a seu tempo, os valores achados podem não corresponder à realidade das coisas. É preciso que os contactos ou ligações sejam observados um a um e estejam nas condições de satisfazer a uma boa conductibilidade eléctrica.

De quando em quando, é conveniente cortar as pontas dos fios de ligação e desnudar novos segmentos, para maior garantia de passagem de corrente.

Como informámos também, devemos deixar cair uma gota de petróleo sôbre os contactos, para assegurar melhor o efeito desejado.

É, da mesma maneira, necessário verificar a sensibilidade — que terá de ser extrema — do Electrómetro Capilar, pois d'êle depende o conhecimento do grau exacto de compensação dos circuitos, facto essencial nestas determinações.

Quanto ao Elemento Normal de Cadmio, é indispensável tê-lo preparado segundo as regras prescritas, e aferi-lo cuidadosamente com um Padrão de confiança absoluta — Weston Internacional, como fizemos.

Relativamente aos Acumuladores, exige-se uma rigorosa estabilidade de potencial, enquanto duram as operações a realizar a propósito de cada medida de  $P_H$ . Essa estabilidade só se consegue, quando o potencial se mantém a

2 volts ou em estreita proximidade dêste valor. A diferença convém não ir além de 0,1 a 0,2 do volt.

É sobretudo com respeito aos Eléctrodos, que vamos analisar as causas de êrro, porque elas não se oferecem tão aparentemente.

O Eléctrodo de Calomelanos Saturado, ainda que tenha sido preparado de harmonia com todos os cuidados de técnica que aconselhámos, deverá ser submetido, freqüentemente, ao controle do Eléctrodo Padrão de Acetato, preparado também com o máximo rigor.

Mesmo assim, carecemos de renovar a sua preparação, ao fim dum ano, em média.

Com os Eléctrodos de Hidrogénio estudados — e com todos aqueles em que o Hidrogénio se fixa ao negro de Platina —, teremos que considerar algumas causas de êrro, muito especiais.

A Platinagem da ponta de Platina e a Hidrogenação da mesma — sobretudo a primeira — deverão efectuar-se com tôda a cautela.

A ponta de Platina, uma vez platinada, não serve para um número ilimitado de determinações. Ao fim dum dez medidas, pouco mais ou menos, é preciso replatiná-la, seguindo uma conduta que indicaremos.

A maior parte das vezes é suficiente praticar uma operação chamada desplatinagem e operar, seguidamente, a platinagem como atrás ficou exposto.

A desplatinagem efectua-se, promovendo a electrólise da solução de Cloreto de Platina,  $PtCl_4$ , mas colocando a ponta de Platina como ânodo.

Volvidos alguns instantes, procedemos à platinagem, durante um ou dois minutos, para o que é apenas necessário inverter as ligações.

Quando, porém, o negro de Platina se encontre inutilizado para os delicados fins a que deve servir — o que poderá ocorrer no caso de estar «envenenado» por certos

gases ou por coágulos aderentes de substâncias proteicas —, temos necessidade de limpar completamente a Platina, o que conseguimos, provocando a electrólise duma solução muito concentrada de Ácido Clorídrico puro, tendo colocado a ponta de Platina como ânodo.

É, de igual modo, preciso renovar a hidrogenação da ponta de Platina, ao fim dumas três medidas.

Como se indicou a seu tempo, conservamos a ponta de Platina em água distilada, quando não se esteja realizando qualquer medida.

A Hidrogenação do Eléctrodo de Hidrogénio terá que ser feita com a duração apontada e com uma corrente gasosa formada exclusivamente por Hidrogénio.

É que, em circunstâncias especiais — o emprêgo de Zinco, de Ácido Clorídrico e de Ácido Sulfúrico impuros, por exemplo —, o Hidrogénio poderá conter, como impurezas, certos gases, como Ácido Sulfídrico e Arsina que vão «envenenar» o Eléctrodo, inutilizando-o, para o fim que se tem em vista.

Mas, independentemente destas causas de erro — que se denunciam, a maior parte das vezes, por uma instabilidade de potencial ou por seus valores anómalos —, outras podem surgir, devidas à existência, nos líquidos em estudo, de determinadas substâncias, susceptíveis de sofrerem um ataque pelo Hidrogénio do Eléctrodo, em presença do negro de Platina que é, como sabemos, um poderoso agente catalítico.

É o que acontece, entre outros, com o caso do sangue e, duma maneira geral, com os líquidos orgânicos que contenham os chamados sistemas óxido-reductores.

Também, é certo que temos processo de fugir, mais ou menos, a esta última causa de erro.

Na intenção de evitar as várias causas de erro, próprias dos Eléctrodos de Hidrogénio, BILMANN pôs em prática o chamado Eléctrodo de Quinidrona com fio de Ouro.

Dispensam-se as operações de Platinagem e de Hidrogenação e obtem-se um potencial muito estável, decorridos curtos momentos.

Apesar disso, o Eléctrodo de Quinidrona não entrou, por enquanto, francamente, na prática biológica, ao que parece, por os seus resultados serem sobretudo rigorosos em meio ácido.

A boa noção que convém retirar das considerações feitas neste título — que julgámos imprescindível, não obstante tratar-se dum estudo muito breve — é a de que devemos conduzir-nos com o máximo cuidado e respeitar integralmente as indicações técnicas apontadas, se queremos fazer determinações de confiança absoluta, pondo em jôgo uma aparelhagem delicada cuja fina sensibilidade só nessas condições se poderá garantir.



## CAPÍTULO TERCEIRO

### MÉTODO COLORIMÉTRICO

#### OS INDICADORES

Embora não fôsse, de comêço, essa a nossa intenção, resolvemos alterar levemente o plano dêste livro, introduzindo no seu texto algumas noções, muito sumárias, sôbre os princípios do Método dos Indicadores, das quais pudesse deduzir-se uma ideia exacta sôbre a sua natureza e applicações.

**Teoria do método.** — Depois do minucioso estudo que fizemos sôbre o método anterior, estamos em condições de compreender perfeitamente que nos será possível medir o  $P_H$  de qualquer solução que preparemos. Mais ainda; podemos conhecer todos os valores da escala do  $P_H$  que, como dissemos, vão desde  $P_H = -0,3$  até  $P_H = 14,3$ .

O que, em seguida, será necessário fazer-se é a preparação de soluções cuja concentração hidrogeniônica represente todos os valores da referida escala do  $P_H$ . Vemos, dêste modo, que o primeiro trabalho a realizar terá que ser o da constituição dos numerosos termos desta escala, por meio de soluções determinadas que representem, a bem dizer, verdadeiros padrões de referência do  $P_H$ .

Tendo assim formada a série de soluções padrões — com os respectivos valores de  $P_H$ , verificados com o máximo rigor —, ofereceria uma enorme vantagem o conheci-

mento do processo de distinguir praticamente essas soluções umas das outras, sem haver a necessidade de, em relação a cada uma delas, se proceder a uma nova medida pelos métodos electrométricos.

Digâmos mais expressivamente: seria de manifesta utilidade possuímos maneira de reconhecer, de modo expedito, qualquer dos termos da mencionada série, e por forma que a indicação fornecida não estivesse afectada por alguma causa de êrro.

Atinge-se êsse fim, por meio de substâncias — de características físico-químicas muito especiais — a que devemos, desde já, dar o nome de Indicadores e que, lançadas numa solução aquosa que tenha uma determinada concentração hidrogeniônica, se nos apresentam com uma côr própria, por assim dizer específica.

É claro que, dêste modo, os indicadores como que individualizam os diferentes termos da escala de  $P_H$ , servindo, por êsse motivo, para a sua caracterização.

Ora, se, como acabamos de o notar, a côr que qualquer indicador apresenta numa solução aquosa de  $P_H$  conhecido, é devida à concentração hidrogeniônica da mesma solução, lógicamente deduzimos que, quando êsse indicador toma a mesma côr, no seio duma solução aquosa desconhecida, esta solução tem o mesmo  $P_H$  do soluto padrão que nos serviu.

Postas estas breves considerações, o que poderemos concluir? Em primeiro lugar, que ficaram enunciadas as bases dum método de medida do  $P_H$ , abrangendo todos os valores da referida escala e possuindo, portanto, o mesmo campo de aplicação que o método electrométrico; em segundo lugar, que o método dos indicadores ou colorimétrico não representa um método com existência autónoma, pois que as operações verdadeiramente basilares — as da organização da série completa dos solutos que representem os padrões de  $P_H$  — só poderão realizar-se, pondo em prática o método electrométrico.

É, por êste motivo, que o estudo do método colorimé-

trico envolve necessariamente o conhecimento completo do método electrométrico, de que aquele não representa mais do que uma consequência e uma aplicação, tendo em vista fins determinados.

Eis a razão que nos levou a fazer-lhe algumas referências, mas após o estudo do método anteriormente descrito. É aqui que se encontra o seu lugar próprio.

**As bases do método.** — Por ser uma consequência ou uma dependência do método electrométrico, não julgamos que o método dos indicadores se tenha estabelecido, com toda a facilidade, à altura de poder empregar-se nas delicadas medidas do  $P_H$ .

Como bem o compreendemos, tornou-se indispensável a preparação de soluções que correspondessem exactissimamente a todos os termos da escala do  $P_H$ .

Poderia supor-se que com o Ácido Clorídrico e com a Soda Cáustica teríamos possibilidade de resolver o problema, pensando que as soluções do ácido nos dariam todos os termos, de  $P_H$  inferior a 7,07, e que as soluções da base nos forneceriam todos os padrões, de  $P_H$  superior ao valor acima referido.

Nada disso; os padrões de referência do  $P_H$  têm que ser formados por soluções especiais, caracterizadas por uma grande fixidez da sua concentração hidrogeniônica. Quere dizer: só empregando as chamadas soluções tampões, ficaremos possuindo valores de  $P_H$ , estáveis e garantidos.

Avaliamos, dêste modo, qual tenha sido o trabalho realizado pelos grandes criadores e organizadores do método. Nêle se distinguiram particularmente, SÖRENSEN — nome por que o método é também conhecido — CLARK, LUBS, para não citar outros.

SÖRENSEN tinha proposto o estabelecimento de determinados sistemas de soluções mães ou tipos e o emprêgo de misturas dos referidos sistemas ou grupos, em proporções tais, que as soluções formadas correspondessem aos diferen-

tes valores de  $P_H$ , medidos com todo o cuidado pelo método electromético.

CLARK e LUBS preferiram fazer a substituição da escala de SÖRENSEN — por motivos de ordem técnica e pelas irregularidades notadas em relação a algumas variações da mesma escala —, e apresentaram um conjunto de soluções mães diferentes que são :

- 1.º — Solução N/5 de Cloreto de Potássio;
- 2.º — » M/5 de Ftalato Ácido de Potássio;
- 3.º — » M/5 de Fosfato Monopotássico;
- 4.º — » M/5 de Cloreto de Potássio e de Ácido Bórico;
- 5.º — » N/5 de Soda Cáustica;
- 6.º — » N/5 de Ácido Clorídrico.

Feitas as misturas, em proporções convenientes — rigorosamente estabelecidas —, organiza-se uma escala que nos mostra quási tôda a gama dos valores de  $P_H$ .

Devemos dizer, neste momento, que é indispensável juntar às misturas que preparemos, água bi-distilada até ao volume de 200 c.c.

É claro que não iremos referir-nos a todas as soluções mães aconselhadas, nem às misturas que possuem uma concentração hidrogeniônica determinada e invariável.

Temos interêsse em conhecer apenas as soluções tampões com valores de  $P_H$ , entre 8,4 e 2,8, porque o Ionoscópio, a descrever ulteriormente, não nos fornece padrões de  $P_H$ , senão dentro dêstes limites.

As misturas referidas são indicadas a título de exemplo, simplesmente, e não porque no Ionoscópio se faça o seu uso, pois, como veremos, nem sequer se empregam soluções tampões.

A escala de CLARK e LUBS mostra-nos quais as séries que comportam os valores de  $P_H$  mencionados, e que passamos a analisar.

## MISTURA FTALATO-ÁCIDO CLORÍDRICO

Ftalato (Solução 2)	Ácido clorídrico (Solução 6)	PH da mistura
—	—	—
50 cm <sup>3</sup>	26,42 cm <sup>3</sup>	2,8
50	20,32	3,0
50	14,70	3,2
50	9,90	3,4
50	5,97	3,6
50	2,63	3,8

## MISTURA FTALATO-SODA

Ftalato (Solução 2)	Soda (Solução 5)	PH da mistura
—	—	—
50 cm <sup>3</sup>	0,40 cm <sup>3</sup>	4,0
50	3,70	4,2
50	7,50	4,4
50	12,15	4,6
50	17,70	4,8
50	23,85	5,0
50	29,95	5,2
50	35,45	5,4
50	39,85	5,6
50	43,00	5,8
50	45,45	6,0
50	47,00	6,2

## MISTURA FOSFATO-SODA

Fosfato monopotássico (Solução 3)	Soda (Solução 5)	PH da mistura
—	—	—
50 cm <sup>3</sup>	12,60 cm <sup>3</sup>	6,4
50	17,80	6,6
50	23,65	6,8
50	29,63	7,0
50	35,00	7,2
50	39,50	7,4
50	42,80	7,6
50	45,20	7,8
50	46,80	8,0

## MISTURA ÁCIDO BÓRICO-CLORETO DE POTÁSSIO-SODA

Cloreto de Potássio- -Ácido Bórico (Solução 4)	Soda (Solução 5)	P <sub>H</sub> da mistura
50 cm <sup>3</sup>	2,61 cm <sup>3</sup>	7,8
50	3,97	8,0
50	5,90	8,2
50	8,40	8,4

Além das séries consideradas, de SÖRENSEN e de CLARK-LUBS, outras têm sido indicadas por diversos autores. Esse facto não impede que possam organizar-se novas séries que sirvam para os mesmos fins; o que se tornará preciso, como vimos, é que as misturas sejam soluções tampões, para garantia da estabilidade do P<sub>H</sub>.

\*

Passando agora à descrição, muito resumida, dos indicadores, logo reparamos que, sendo ainda relativamente numerosos os termos da escala do P<sub>H</sub>, haverá necessidade de conseguir um número, também avultado, dos respectivos indicadores, por forma que todos os termos da referida escala tenham uma representação, por assim dizer específica, num indicador determinado.

Essa é, como sabemos, uma das condições indispensáveis do método cujas séries de indicadores não podem ser afectadas por qualquer solução de continuidade.

E, se não precisamos de fazer o emprêgo dum número mais elevado — igual ao de todos os valores da escala — de indicadores, é porque cada um dêstes, tomando côres diversas, conforme os diferentes valores — mais ou menos aproximados — da concentração hidrogeniônica, pode servir-nos para indicar séries contínuas de solutos de referência do P<sub>H</sub> e, portanto, para nos dar a conhecer, do mesmo modo, a

concentração hidrogeniônica de várias soluções desconhecidas.

Os múltiplos aspectos de estudo, relativos aos indicadores em geral, têm absorvido a atenção duma pleiade notável de cooperadores das Ciências Biológicas que estabeleceu em bases sólidas o seu emprêgo.

Não nos ocuparemos senão dos indicadores do grupo do Nitrofenol e, mesmo a respeito destes, duma maneira muito superficial.

\*

Ao pretendermos conhecer o mecanismo determinante da mudança de coloração dos indicadores, nos diversos meios químicos, devemos considerar a explicação que lhe foi dada por OSTWALD, aplicando aos fenómenos os dados fornecidos pela teoria de ARRHÉNIUS.

Estudos posteriores parece terem demonstrado suficientemente que as alterações de côr dos indicadores, consoante os valores diferentes da concentração hidrogeniônica, eram a consequência directa de modificações — conhecidas pelo nome de tautomerização — sofridas pela molécula dos mesmos indicadores, sob a acção das variações do  $P_H$ .

**Técnica do método; medida do  $P_H$ .** — A prática do método colorimétrico tem oferecido — e oferece ainda — as suas dificuldades, procedentes em especial do emprêgo dos indicadores.

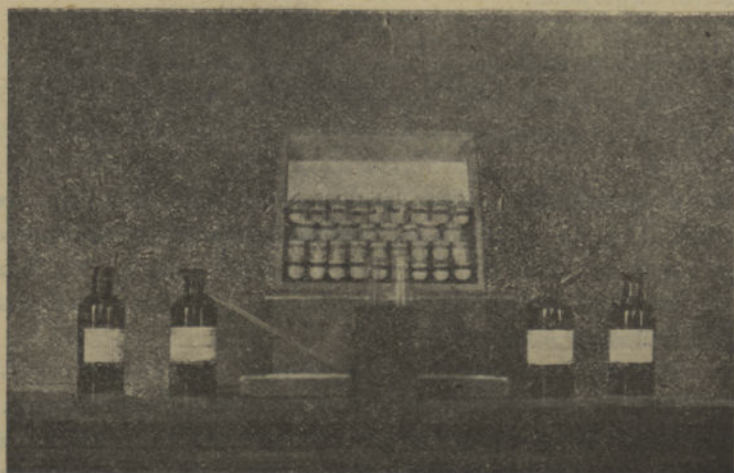
Não é, quando observado na prática, um método uniforme, porque, segundo os autores, assim nós vemos seguir-se técnicas diferentes.

Poderemos dar a maior extensão possível ao método, desde que o Instituto de Fisiologia tem uma instalação para a medida de  $P_H$  pelo método electrométrico. Mais

não faríamos do que preparar as misturas, medir o seu  $P_H$  e proceder a uma rigorosa escolha dos indicadores.

O que, porém, o nosso Instituto possui para as medições colorimétricas — e sempre pronta a funcionar — é uma instalação que passaremos a descrever e a ilustrar com a respectiva gravura.

Será conveniente informar neste momento, que com



IONOSCÓPIO E ACESSÓRIOS

esta modalidade — chamemos-lhe assim — não se faz inteiramente a aplicação dos princípios do método, tal como foram estudados.

Vamos executar uma técnica inspirada por MICHAELIS, nos seus princípios teóricos e na sua prática. É a técnica da *determinação do  $P_H$  com os indicadores, mas sem solução tampão*.

O Ionoscópio apresenta-nos uma caixa, de configuração especial, adequada ao fim que se tem em vista.

Mostra-nos, dispostas regularmente em plano inclinado, quatro séries de tubos de referência de  $P_H$ .



Fazendo a respectiva descrição, a começar pelo plano superior, temos :

- 1.º — Uma série de 9 tubos de  $\alpha$ -Dinitrofenol, com um  $P_H$ , desde 2,8 até 4,4.
- 2.º — Uma série de 8 tubos de  $\gamma$ -Dinitrofenol, com um  $P_H$ , indo desde 4,0 até 5,4.
- 3.º — Uma série de 9 tubos de Para-Nitrofenol, com um  $P_H$ , desde 5,4 até 7,0.
- 4.º — Uma série de 9 tubos de Meta-Nitrofenol, com um  $P_H$ , indo desde 6,8 até 8,4.

Todos os tubos das séries descritas possuem uma etiqueta na qual está inscrito o valor do  $P_H$  e o indicador correspondente.

Como vemos, as séries formam verdadeiras progressões ariméticas, cuja razão é 0,2.

A gravura apresenta-nos, colocados à direita e à esquerda do Ionoscópio, quatro frascos que contêm as soluções tituladas dos indicadores a empregar.

As soluções referidas são as seguintes :

Para-Nitrofenol 0,1 gr.	Água destilada 100 c. c.
Meta-Nitrofenol 0,3	Água destilada 100 c. c.
$\gamma$ -Dinitrofenol 0,1	Água destilada 400 c. c.
$\alpha$ -Dinitrofenol 0,1	Água destilada 200 c. c.

Faz-se o emprêgo dos chamados indicadores monocromáticos, por dois motivos, principalmente: em primeiro lugar, porque os indicadores do grupo do Nitrofenol têm

funções ácidas — servindo, por esse facto, para a constituição das soluções de referência do  $P_H$ ; em segundo lugar, porque as respectivas soluções se conservam sem sofrer qualquer alteração.

Fazendo parte do conjunto, devemos considerar ainda o comparador colorimétrico, com os seus tubos.

Por uma razão de simetria, está mesmo adiante da caixa, já descrita. Não oferece nada de especial; é um bloco de madeira, com a forma prismática de base rectangular, que apresenta, na base superior, quatro orifícios, todos eles numerados, destinados aos tubos de vidro, necessários para a medida.

Na sua face anterior, vemos dois orifícios, marcados com as letras A e B, atravez dos quais o observador procede à comparação colorimétrica. Na face oposta, encontramos, da mesma maneira, dois orifícios, em perfeita correspondência com os primeiros, indispensáveis também para a observação.

Estes orifícios podem ser tapados com um vidro despolido ou com um vidro azul.

É claro que estes são os orifícios de entrada da luz.

Finalmente, notamos as pipetas. A pipeta maior, de 6 c. c., está colocada sôbre o comparador; as duas outras, de 1 c. c., estão dispostas, obliquamente, à direita e à esquerda do comparador, apoiadas numa caixa própria onde convém guardá-las.

\*

É preciso informar que nesta modalidade de técnica do método colorimétrico, proposta por MICHAELIS e GYEMANT, as soluções empregadas não têm as propriedades das misturas — algumas das quais referimos a título de exemplo — que servem de base às séries de  $P_H$  das escalas de SÖRENSEN e de CLARK-LUBS, entre outras.

A determinação do  $P_H$  das soluções que se encontram nos tubos, é feita a partir da fórmula:

$$H = K \frac{1-T}{T}$$

Tomando os recíprocos, será:

$$\frac{1}{H} = \frac{1}{K} \times \frac{T}{1-T}$$

e, pondo na forma logarítmica, ficará:

$$\log \frac{1}{H} = \log \frac{1}{K} + \log \frac{T}{1-T}$$

ou, empregando a notação conhecida:

$$P_H = P_K + \log \frac{T}{1-T}$$

Diremos apenas que, nesta fórmula,  $K$  representa a chamada constante do indicador e  $T$  o índice de tinta, expresso pela relação:

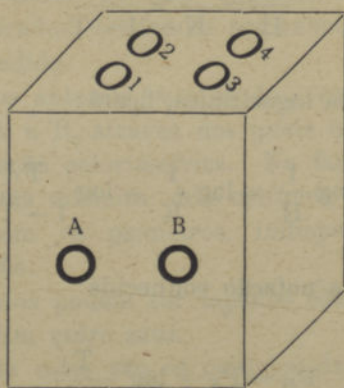
$$T = \frac{t}{t'}$$

que exprime a quantidade de indicador lançado à solução dos tubos e a que é necessária para a solução em estudo.

Para maiores desenvolvimentos — que estão fora dos limites dêste livro —, encontrará o leitor a obra de MICHAELIS e colaboradores, e sobretudo os livros de CLARK e de BRITTON, onde estes assuntos são tratados minuciosamente.

\*

Para efectuar uma medida do  $P_H$  duma solução qualquer, tomamos os dois tubos 1 e 2 do comparador — ou dois tubos de ensaio, do mesmo calibre, por causa da apreciação das côres — e lançamos-lhe 6 c.c. dessa solução.



ESQUEMA DO COMPARADOR COLORIMÉTRICO

Ao tubo n.º 1, adicionamos ainda 1 c.c. da solução do indicador que nos pareça mais conveniente; ao tubo n.º 2, juntamos 1 c.c. de água destilada.

No orifício n.º 3, colocamos um tubo, também do mesmo calibre, com água destilada.

Por fim, no orifício n.º 4, vamos introduzir sucessivamente diversos tubos de referência do  $P_H$ , até que encontremos um cuja côr seja igual à que possui o primeiro tubo.

A comparação das tintas faz-se, observando pelos orifícios da face anterior.

Feita esta operação, mais não temos do que procurar no

tubo padrão conveniente, o respectivo valor do  $P_H$  que é o mesmo da solução considerada.

A grande vantagem do emprêgo dos tubos preparados com as soluções respectivas, está sobretudo na rapidez das medidas que permite, visto não haver a necessidade de preparar, a propósito de cada determinação, as misturas correspondentes.

Podemos dizer que os tubos se conservam para sempre, desde que estejam protegidos da luz.

Como bem se compreende, será variável o tempo a gastar com uma medida de  $P_H$ , conforme o processo seguido.

Considerando só o que vimos descrevendo, a duração das operações a praticar está reduzida de tal maneira—por se fazer o emprêgo de soluções de antemão preparadas—, que podemos considerá-lo o mais expedito.

A despeito da sua rapidez, não gastaremos menos de cinco a dez minutos, para fazermos uma medida do  $P_H$  duma solução desconhecida.

Com o processo das soluções tampões, a duração das medidas será acrescida, por causa da preparação dessas soluções.

É, como dizíamos a êste respeito, o tempo que se gasta, em média, com uma determinação a realizar pelo método electrométrico.

**Causas de erro.**—Em determinadas circunstâncias, o método colorimétrico poderá ser afectado por erros de origem diferente.

A maior parte das vezes, estão em causa os próprios indicadores, sobretudo pelas modificações que a sua molécula possa sofrer, sob a acção de certos corpos, modificações de que resultam côres diversas, independentemente de qualquer variação na concentração hidrogeniônica.

Consideremos, antes de mais, o chamado *erro de sal*, devido à existência, nas soluções em estudo, de grandes quantidades de sais neutros não hidrolizáveis.

É o que acontece, quando a título experimental, satu-

ramos de Cloreto de Sódio uma solução com um valor de  $P_H$  conhecido.

Devemos dizer que a influência exercida pelos sais sobre os indicadores está subordinada a duas ordens de causas: por um lado, a concentração do sal e pelo outro, a natureza dos indicadores.

Quanto à primeira, o erro é mais ou menos proporcional à concentração do sal. Nos líquidos biológicos, será um erro de muito pequeno grau, por ser, em geral, baixa a concentração salina.

Com referência à segunda, ela varia consideravelmente conforme o indicador usado. Este facto tem toda a importância e é necessário que o consideremos, ao fazer determinações em líquidos que contenham sais, nas condições enumeradas.

Parece que a explicação do fenómeno da acção dos sais sobre os indicadores em geral deve procurar-se nas alterações especiais de que a sua molécula seria afectada, por motivo da libertação dos iões provenientes da dissociação desses sais, à semelhança do comportamento dos mesmos indicadores, em relação com os hidrogeniões.

O erro de sal tem como consequência uma avaliação inexacta do  $P_H$ , sobretudo no sentido dum aumento dos seus valores.

É duma natureza muito aproximada o chamado *erro proteico*, determinado, é claro, pela existência de substâncias albuminóides nas soluções em estudo.

A consideração desta causa de erro oferece todo o interesse, particularmente quando tenhamos que fazer medidas em líquidos biológicos onde as substâncias proteicas aparecem frequentemente, como seus constituintes normais, ou mesmo patológicos.

É variável também a influência das albuminas, consoante os indicadores, sendo mais sensíveis os de SÖRENSEN, de CLARK e de LUBS.

Com o erro proteico, devemos indicar também o proveniente de certos alcalóides, como a quinina.

Ha uma causa de erro, muito importante, que resulta directamente da natureza do indicador.

Bem compreendemos que os indicadores, possuindo funções ácidas ou básicas, poderão modificar o  $P_H$  duma solução, em especial, quando não se trate duma solução tampão e quando a quantidade de indicador empregada seja relativamente grande. É o que acontece, por exemplo, com os indicadores do grupo do Nitrofenol.

Este erro, chamado *erro de acidez dos indicadores*, foi estudado e pôsto em destaque por MICHAELIS que criou a designação.

Uma outra causa de erro que teremos de analisar é a respeitante à comparação das côres.

Como dissemos no princípio dêstê capítulo, a medida do  $P_H$  faz-se, comparando a côr da solução desconhecida—depois de, bem entendido, lhe havermos adicionado um indicador adequado—com a dos padrões de referência, até encontrarmos um dêstes que se confunda ou se aproxime, o mais possível, da côr daquela solução.

É um critério essencialmente pessoal, subjectivo portanto, de que poderão resultar até valores diferentes de  $P_H$  para uma mesma solução, dependendo esta circunstância apenas duma sensibilidade visual, maior ou menor, do observador que compara.

E não se foge a esta causa de erro, na grande maioria dos casos, porque as séries de comparação são compostas por termos entre os quais a passagem se faz, às vezes, quási insensivelmente.

Pela própria natureza do método, é a causa de erro mais geral, como fácilmente se depreende.

**Aplicação do método ; suas vantagens.** — A análise dos princípios fundamentais em que o método assenta leva-nos a concluir que a sua aplicação não tem limites e que, portanto, a sua extensão será a mesma do método electrométrico \*.

Entrando em linha de conta com o que temos dito, e muito especialmente no que toca às suas causas de erro — e não referimos as que procedem de líquidos fortemente corados —, é forçoso concordar que o método dos indicadores em caso algum permitirá o rigor das medidas de  $P_H$  que é possível conseguir-se com o método de NERNST.

Querendo fazer determinações de grande precisão, não poderemos confiar demasiado no método colorimétrico. Os seus erros habituais, sendo ainda de certa monta — 0,1 a 0,2 de  $P_H$  e mais —, será preciso lançar mão do método electrométrico, nestes casos.

É o que ocorre, duma maneira geral, com as soluções de líquidos fisiológicos, onde devemos salientar o plasma sangüíneo.

Neste capítulo da Biologia, o método electrométrico, é, na verdade, indispensável.

\*

Uma das maiores vantagens do método dos indicadores está na possibilidade dum deslocamento fácil do material necessário para as medidas.

O mesmo já não podemos dizer do método electromé-

---

\* Embora permita, como sabemos, uma aplicação a todos os valores de  $P_H$ , só interessa, para fins biológicos, o conhecimento duma parte da escala desses valores, exactamente daqueles que o Ionoscópio, estudado, pode indicar-nos.

É, por essa razão, que o Ionoscópio presta grandes serviços em Biologia, ainda que os dados fornecidos só aproveitem a uma parte da referida escala.



trico; a sua aparelhagem complicada dificulta enormemente o seu transporte, em boas condições.

A consideração dêste aspecto do problema é de tóda a importância, pois se fazem hoje, duma maneira corrente, medidas de  $P_H$ , muito longe dos centros de estudo.

Ora, é evidente que a esta finalidade, só o método dos indicadores se adapta perfeitamente.

\*

Por tudo o que vimos referindo sôbre êste assunto, se deve concluir que ao método electrométrico cabe o primeiro lugar, não só pelo valor próprio dos seus dados, mas também por representar a condição *sine qua non* de realização do método colorimétrico.

Como dizíamos nas referências preambulares, a existência do método electrométrico—e das Ciências Físico-Químicas, em geral—nos domínios da Biologia, representa a afirmação categórica de que as Ciências Médicas—no ramo biológico, especialmente—não possuem, a bem dizer, autonomia.

É necessário sair da sua órbita própria e procurar em várias disciplinas afins, elementos que, numa integração mais ou menos completa, permitam um conhecimento mais perfeito da constituição da matéria viva e das manifestações do seu funcionamento.

É então que, levados pelas aparências, temos a impressão de que o Biologista deixou de ser Médico para ser um Químico, um Físico ou um Matemático, porque esquecemos que a Química, a Física, a Matemática—e outras Ciências—são, em absoluto, indispensáveis para se poder avançar um pouco no campo da Biologia, pela luz viva que lançam nos fenómenos misteriosos da vida dos organismos.



## BIBLIOGRAFIA

- ALVARO BASTO — *Noções de Análise Quantitativa pelos Métodos Volumétricos*. 3.<sup>a</sup> edição. Coimbra Editora, L. da, 1924.
- ANDRÉ DOGNON — *Précis de Physico-Chimie Biologique et Médicale*. Masson et C<sup>ie</sup> Éditeurs. Paris, 1929.
- FERREIRA DE MIRA (M) — *Manual de Química Fisiológica*. Imprensa da Universidade. Coimbra, 1930.
- HUBERT T. S. BRITTON — *Hydrogen Ions*. Their determination and importance in pure and industrial chemistry. Chapman & Hall Ltd. London, 1932.
- KOPACZEWSKI (W) — *Théorie et Pratique des Colloïdes en Biologie et en Médecine*. Vigot Frères, Editeurs, 1923.
- LEONOR MICHAELIS — *Manuel de Techniques de Physico-Chimie*. Traduction d'après le texte de la seconde édition (1922) por H. Chabanier et C. Lobo-Onell. 2.<sup>a</sup> tirage. Masson et C<sup>ie</sup> Édit. Paris, 1925.
- MANSFIELD CLARK (W), M. A. — *The determination of Hydrogen Ions*. Ph. D. Second edition. Williams & Wilkins Company Baltimore, 1922.
- MARCEL LABBÉ ET F. NEPVEUX — *Acidose et Alcalose. Physiologie Pathologie Thérapeutique*. Masson et C<sup>ie</sup> Éditeurs. Paris, 1928.
- MARCEL VERAÏN ET JEAN CHAUMETTE — *Le P<sub>H</sub> en Biologie*. Masson et C<sup>ie</sup>, Éditeurs. Paris, 1928.
- MAURICE VÈZES — *Leçons de Chimie Physique*. Librairie Vuibert. Paris, 1927.
- NERNST (W) — *Traité de Chimie Générale*. 2<sup>e</sup> Édition Française complètement refondue d'après la 10<sup>e</sup> Édition Allemande. Par Corvisy. Deuxième partie. Librairie Scientifique J. Hermann. Paris, 1923.
- STROHL (A) — *Leçons de Physico-Chimie*. A l'usage des Médecins et des Biologistes. Masson & C<sup>ie</sup>, Éditeurs. Paris, 1930.
- VIGNERON (H) — *Précis de Chimie Physique*. Masson et C<sup>ie</sup> Éditeurs. Paris, 1924.
- WILLIAM C. ME C. LEWIS — *Traité de Chimie Physique*. Traduit sur la 3.<sup>e</sup> Édition Anglaise, por H. Vigneron. Tome II, *Thermodynamique*. Masson & C<sup>ie</sup>, Éditeurs. Paris, 1921.



## ÍNDICE DAS MATÉRIAS

Oportunas considerações preambulares. . . . .	Pág. 5
---	--------

### CAPÍTULO PRIMEIRO

#### CONCENTRAÇÕES IÓNICAS

##### *Noções elementares sobre a dissociação electrolítica*

Hipótese de Arrhénius . . . . .	19
A dissociação dos ácidos . . . . .	20
A dissociação das bases e dos sais . . . . .	25
Dissociação da água . . . . .	27
Como entender a neutralidade química do meio . . . . .	28
A notação $P_H$ ; razões do seu aparecimento . . . . .	31
Necessidade do conhecimento do $P_H$ , em Biologia Humana . . . . .	37
Como conhecer as concentrações hidrogeniónicas . . . . .	38
Métodos de medida do $P_H$ :	
Método de Ostwald . . . . .	38
Método Electrométrico . . . . .	38
Método dos Indicadores . . . . .	38

### CAPÍTULO SEGUNDO

#### MÉTODO ELECTROMÉTRICO

##### *As Cadeias ou Pilhas de Concentração*

Cadeias de Concentração . . . . .	41
Caso especial dos Hidrogénios. . . . .	45

#### TÉCNICA DO MÉTODO ELECTROMÉTRICO

##### Operações a praticar :

1. <sup>a</sup> Verificação exacta da força electromotriz dum Acumulador de dois volts . . . . .	49
--	----

	Pág.
Acumuladores . . . . .	50
Elemento Normal . . . . .	50
Modo de preparação . . . . .	51
Electrômetro Capilar . . . . .	57
Medida da F. E. M. do Acumulador. . . . .	61
2. <sup>a</sup> Aferição da força electromotriz do Eléctrodo de Calomelanos, Saturado, Normal ou Decinormal . . . . .	69
Utilidade do Eléctrodo de Calomelanos . . . . .	69
Modo de preparação . . . . .	71
Medida da F. E. M. do Eléctrodo de Calomelanos . . . . .	77
3. <sup>a</sup> Determinação, pròpriamente dita, do $P_H$ da solução, por meio do Eléctrodo de Calomelanos, Saturado, Normal ou Decinormal . . . . .	85
Preparação do Eléctrodo de Hidrogénio. . . . .	86
Platinagem da ponta de Platina . . . . .	87
Hidrogenação da ponta de Platina . . . . .	89
Hidrogenação do Eléctrodo de Hidrogénio. . . . .	91
Tubos de Agar-Agar . . . . .	94
Medida do $P_H$ . . . . .	96
Determinação, a título exemplificativo, do $P_H$ de algumas soluções :	
1. <sup>o</sup> Determinação do $P_H$ da solução de Ácido Azótico a 1 %	104
2. <sup>o</sup> Determinação do $P_H$ da solução de Ácido Clorídrico a 1 %	107
3. <sup>o</sup> Determinação do $P_H$ da solução de Ácido Acético a 1 %	110
4. <sup>o</sup> Determinação do $P_H$ da solução de Fosfato Monossódico a 1 % . . . . .	111
Erros do Método Electrométrico ; suas causas e como evitá-las	115

### CAPÍTULO TERCEIRO

#### MÉTODO COLORIMÉTRICO

##### *Os Indicadores*

Teoria do método . . . . .	119
As bases do método . . . . .	121
Técnica do método. . . . .	125
Causas de erro . . . . .	131
Aplicação do método ; suas vantagens . . . . .	134



## ÍNDICE DAS GRAVURAS

	Pág.
O aparelho de Michaëlis . . . . .	47
Sala de aulas práticas do Instituto de Fisiologia . . . . .	48
Esquema para a medida da F. E. M. do Acumulador . . . . .	62
Um aspecto do aparelho de Michaëlis . . . . .	98
Esquema do aparelho de Michaëlis . . . . .	102
Ionoscópio e acessórios . . . . .	126
Esquema do comparador colorimétrico . . . . .	130





## ERRATA

PÁG.	LINHA	ONDE SE LÊ :	DEVE LER-SE :
11	17	ao infinito	quáasi ao infinito
32	5	$[H^+] = 10^{-8}$	$[H^+] = 8 \times 10^{-8}$
,	6	0,000,0008	0,000,000,08
,	7	centéssimas milionéssimas	centésimas milionéssimas
41	8	potencio-métrico	potenciométrico
45	17	Faraday 96.540	Faraday, igual a 96.540
48	11	A estante que ocupa o	A estante que vemos no
63	23	A. C.	AC.





RÓ  
MU  
LO

CENTRO CIÊNCIAS VIM  
UNIVERSIDADE COIMBRA



\*1329679825\*



M