

10. SECÇÃO LIVRE

A INTERFACE METAL-LÍQUIDO E OS POTENCIAIS DOS ELECTRODOS EM ELECTROQUÍMICA

António Manuel Baptista

(Centro de Estudos de Física — Faculdade de Ciências de Lisboa)

SUMMARY

The author refers to some facts already known ⁽⁶⁾ and presents new results, obtained using Zn 65 as radioactive tracer, which support the hypothesis admitted in Professor Júlío Palacios' General Theory of Galvanic Piles ⁽⁴⁾ according to which metals always get positively charged by adsorption of cations when plunged into an electrolytic solution.

The results confirm an exchange between metals and the cations in the solution which takes place even when the electrode is more «noble» than the metal which is present under the form of cations, i. e. «a more «noble» metal generally replaces a less «noble» from its salts».

According to the experiments the exchange processes can justify the variation with time of the E. M. F. of the galvanic piles by the alteration of the nature of the electrode surface. Moreover the importance of the cations concentration is established and the possible influence of others cations on the «adsorbing power» of a metal towards a certain kind of cations — «efficient cations» — is also stressed.

1. Introdução

Os fenómenos que ocorrem na superfície de contacto entre um metal e a solução electrolítica onde mergulha são, evidentemente, duma grande importância, podendo mesmo afirmar-se que enquanto não forem claramente percebidos não há qualquer possibilidade de êxito na formulação duma teoria geral das pilhas galvânicas; pode dizer-se que grande número das zonas misteriosas que ensombram o campo da electroquímica estão ligadas ao conhecimento imperfeito dos fenómenos extremamente complexos que se manifestam na superfície dos electrodos.

Nernst arrancava, como se sabe, dum mecanismo segundo o qual, limitando-se ao caso dum metal e duma solução que contenha os seus iões, o electrodo, em virtude duma hipotética «tensão de dissolução», teria tendência a enviar para a solução os seus iões ou receber em troca os iões provenientes da solução, em virtude da pressão osmótica. Daqui, a possibilidade de o metal ficar a um potencial mais baixo ou um potencial superior ao do

líquido podendo, como caso limite, ficar ao mesmo potencial da solução electrolítica realizando-se assim o chamado «electrodo nulo». A sua existência decorre logicamente da aceitação do mecanismo postulado por Nernst sendo interessante notar sobre este ponto tão fundamental as opiniões de diversos autores que vão desde Eucken ⁽¹⁾ admitindo a realização actual dum tal electrodo até Mac Innes ⁽²⁾ que nega ter-se encontrado alguma vez o «zero absoluto de potencial» chegando mesmo a duvidar se o conceito dum zero absoluto de potencial tem algum significado, passando por Glasstone ⁽³⁾ que, admitindo embora a sua existência, duvida da sua realização.

A expressão a que chegava Nernst, termodinamicamente válida, para o potencial dum electrodo era como se sabe

$$E = \frac{RT}{nF} \ln c + E_0$$

Além da primeira restrição que assinalamos, solução aquosa que contém apenas catiões da natureza do metal do electrodo, não aparece nesta expressão nada que dê

conta da natureza do anião do electrólito, da fase gasosa ou doutras circunstâncias que influem no potencial electródico. Sabe-se como é limitada a aplicação desta fórmula o que não obsta a que se continue a utilizá-la nos mais variados domínios da electroquímica em que, como no importantíssimo problema da corrosão metálica, as condições mais se afastam das que permitem a sua aplicação com êxito. Como se sabe a correcção mais importante e geralmente aceite foi a substituição das concentrações iónicas pelas actividades, devida aos trabalhos de Lewis e Randall, substituição que acentuava o desvio das soluções dos electrólitos do estado ideal.

Nesta nota vamos resumir alguns dos resultados e apresentar novos factos que contribuem, a nosso ver, para lançar alguma luz sobre os processos electródicos e ver como podem ser explicados pela teoria das pilhas galvânicas que desenvolveu Júlio Palacios ⁽⁴⁾. Nas suas linhas gerais esta teoria afirma que a tendência que um metal tem para prolongar a sua estrutura leva-o, quando em contacto com uma solução electrolítica, a captar, melhor, a adsorver os catiões nela existentes. Essas forças de adsorção venceriam pois as forças de natureza electrostática derivadas da dupla camada eléctrica que se estabelece na interface metal-electrólito devida à atmosfera electrónica de densidade decrescente do metal para o exterior. Esta dupla camada tão importante e estudada no efeito foto-eléctrico, virá modificada nesta teoria por tudo o que se encontra na solução electrolítica-aniões, moléculas gasosas dissolvidas — com excepção dos catiões, dependendo também da natureza do solvente.

Das hipóteses feitas e tendo em conta estes factores chega J. Palacios à seguinte expressão para o potencial dum eléctrodo

$$E - E_1 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{E - E_0}{E_1 - E_0} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c}{c_1}$$

onde E_0 é o potencial galvânico do electrodo que se estabelecerá entre o metal e o líquido quando a concentração de catiões fosse $c = 0$; é aquele potencial correspondente ao vácuo,

alterado como dissemos e que poderemos afirmar, creio, depender do estado da superfície metálica antes da imersão na solução electrolítica ou seja do tratamento a que foi submetida. E_1 é o que o autor chamou potencial molar ou seja o valor de E para $c = c_1 = \frac{\text{mol g}}{\text{litro}}$. $E_1 - E_0$ dará, assim, a medida do «poder adsorvente» do metal considerado para uma dada espécie de catiões.

Vemos que segundo esta teoria o electrodo sempre se carrega positivamente, por adsorção de catiões, relativamente à solução.

Uma verificação experimental directa do resultado obtido é extremamente difícil pois na grande maioria dos casos não é possível a determinação rigorosa do potencial dum electrodo nas condições mais gerais, isto é, quando o metal mergulha numa solução que contenha diversas espécies de catiões ou mesmo numa solução onde existam catiões de natureza diferente do metal, pois este potencial varia com o tempo por vezes irregularmente. Como se sabe, e cumpre acentuá-lo, esta situação apresenta-se também nas condições restritas em que se pretende aplicável a teoria de Nernst.

Assim, haverá que procurar pontos de confirmação dos fundamentos da teoria exposta e ver se as hipóteses feitas permitem esclarecer os factos que se forem apresentando e justificar mesmo as dificuldades que se oferecem. Esta nota pretende, num campo limitado, este objectivo.

2. Estudo oscilográfico de fenómenos de troca

Tinha admitido J. Palacios ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾ que em certas condições poderia haver entre um metal e uma solução electrolítica uma troca, enviando o metal iões para a solução recebendo desta catiões que se descarregariam na sua superfície.

Nós verificamos ⁽⁶⁾ que este fenómeno de troca se dá num grande número de sistemas o que permite considerá-lo geral. O mecanismo proposto é completamente análogo ao do deslocamento dum metal numa solução electro-

lítica dos seus sais por um outro colocado acima na série electroquímica, simplesmente afirmamos ser este deslocamento possível mesmo quando o metal que mergulha na solução é mais «nobre» (no sentido que dissemos) do que o metal cujos catiões se encontram presentes. Acentuamos que esta troca quási sempre se dá mesmo que os potenciais normais dos dois metais considerados sejam muito diversos; como se sabe, a troca entre Pb/Sn^{++} ou Sn/Pb^{++} tem sido justificada pela proximidade dos seus potenciais normais (7).

Os oscilogramas apresentados nas fig. 1, 2, 3 e 4, e que registam as variações bruscas do potencial dos electrodos justificam, acreditamos, as nossas conclusões. Necessitam, porém, algumas explicações.

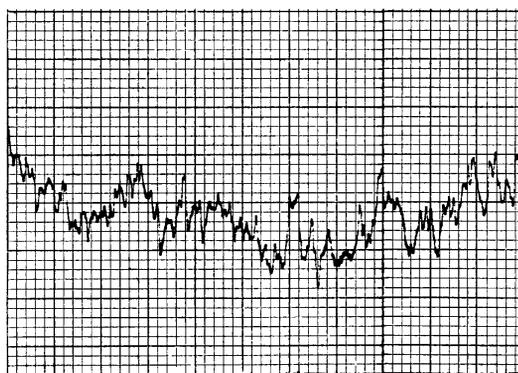


Fig. 1

Al/SO₄Cu 0,5 N/Cu
velocidade 25 mm/s

Quando se mergulha um metal numa solução electrolítica e se constitui por exemplo um sistema do tipo $A/ \cdots B^n + /B$ a força electromotriz varia com o tempo duma forma, para pequenos intervalos de tempo, regular. Contudo, se dispuzermos dum galvanómetro de pequena inercia utilizando um processo de zero (Du Bois Reymond por exemplo), poderemos verificar que, sobrepondo-se à marcha regular da evolução da pilha, se sucedem oscilações bruscas que traduzem variações rápidas da força electromotriz do sistema. Interpretamos essas oscilações como modi-

ficações bruscas do potencial dos electrodos: são essas variações bruscas, da ordem do milivolt, que o oscilógrafo regista.

Tendo localizado essas perturbações como processos que se desencadeiam na superfície dos electrodos foi dada a seguinte interpretação: quando um metal mergulha numa solução electrolítica adsorve catiões e tal pode ser a elevação do potencial galvanico produzido que o campo electrostático chega a ser suficientemente intenso para expulsar do electrodo catiões do metal: esta explosão corresponderá assim a um abaixamento súbito do potencial do electrodo (saida de cargas positivas) que os oscilogramas registam. O caracter explosivo do processo parece indicar que a saida de catiões do metal se faz por dissolução

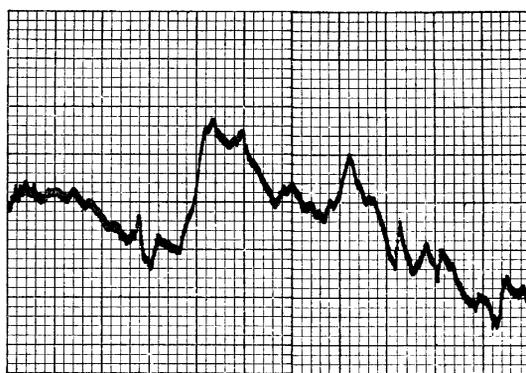


Fig. 2

Cu/SO₄Zn 0,15 N/Cu
velocidade 10 mm/s

rápida de elementos cristalinos; daqui, uma possível intervenção do estado da superfície do electrodo.

Curiosamente verificava-se que quando mais cuidados se punham no tratamento e limpeza dos electrodos esmerilando-os depois de atacá-los com ácidos os fenómenos se não reproduziam. Pensamos pois em provocar o aparecimento das oscilações actuando sobre a superfície dos electrodos no sentido de provocar descontinuidades que, se a nossa interpretação fosse correcta, facilitariam a dissolução do metal pois sabe-se que o tratamento

mecânico à temperatura ordinária forma uma camada superficial de microcristais orientados em todas direcções que dá à superfície um caracter amorfo; de forma análoga o ataque ácido actuaria.

Dois foram os processos utilizados para provocar essas descontinuidades: o primeiro consistiu em depositar sobre o electrodo, por via electroquímica, os seus próprios catiões com densidades de corrente grandes e sem agitação do electrólito, conseguindo-se assim uma camada irregularmente fornada; o segundo procurava, actuando mecânicamente sobre a superfície do eléctrodo, produzindo-lhe cortes, a deformação superficial do recitculo cristalino.

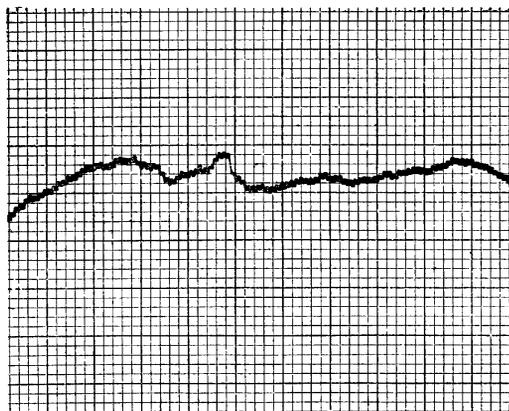


Fig. 3

Ag/SO₄Cu 2 N/Cu
velocidade 10 mm/s

Os resultados confirmaram as nossas suposições podendo reproduzir-se com toda a facilidade o fenómeno.

Resumindo, poderemos dizer no caso esquemático dum metal *A* que mergulha num electrólito que contem catiões B^{nb+} :

1) o metal *A* começa por adsorver os catiões B^{nb+} e o potencial galvânico adquirido pode ser suficiente para expulsar catiões do metal (fig. 5-a);

2) esta passagem do metal *A* para a solução, a que corresponde um abaixamento do seu potencial, dá-se descontinuamente por processos que se desencadeiam à superfície

do electrodo e que interessam domínios cristalinos discretos;

3) tende o metal a readquirir o seu potencial primitivo adsorvendo novos catiões B^{nb+} estabelecendo-se assim o processo de troca;

4) este processo de troca tem como resultado um aumento do numero de catiões adsorvidos no eléctrodo *A* com a possível formação duma liga superficial *A, B* e um aumento da concentração dos catiões A^{na+} na solução; daqui, a presença na solução de duas espécies de catiões no caso que estamos considerando. Poderíamos dizer, simplificando, que devido à adsorção de B^{nb+} diminue o potencial devido a esses catiões e em virtude da

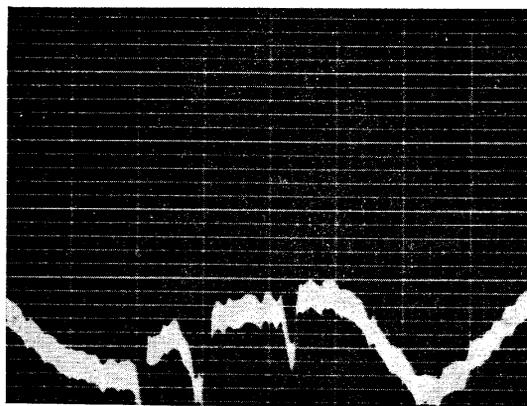


Fig. 4

Al/IK, CH₃COCH₃/Al

passagem de *A* para a solução aumenta o potencial devido a A^{na+} . Quando se atinge o equilíbrio os dois potenciais igualizam-se podendo, devido a flutuações à superfície dos eléctrodos, serem adsorvidos simultaneamente os A^{na+} e os B^{nb+} e assim proseguir a troca; ou seja que começam por serem «eficazes» os catiões B^{nb+} e atinge-se o estado de equilíbrio para o potencial do eléctrodo quando são «eficazes» os dois catiões A^{na+} e B^{nb+} (fig. 5-c).

Devemos acentuar, contudo, que um tal mecanismo não esgota as possibilidades actuais, como é evidente. Na realidade os processos

revestem-se duma maior complexidade; pode suceder, por exemplo, que, como acima dissemos, a adsorção de catiões produza uma camada superficial mais apetente dos catiões B^{nb+} ou, por outras palavras, que se dê o «enobrecimento» do electrodo e temos mesmo de admitir que a adsorção de catiões dum metal menos «nobre» pode «enobrecer» um metal. Esta é a situação que representamos na (fig. 5-b).

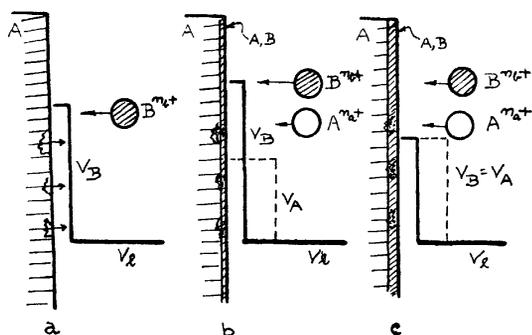


Fig. 5

V_1 — Potencial do líquido

V_A, V_B — Potenciais galvanicos originados pelos catiões A^{na+} e B^{nb+} respectivamente.

a — Imediatamente após a imersão; saída de A por domínios discretos.

b — Devido à adsorção de B^{nb+} deu-se um possível enobrecimento de A devido à constituição duma camada A, B

c — Fase final de equilíbrio: os dois potenciais V_A e V_B igualizam-se por serem eficazes simultaneamente os A^{na+} e os B^{nb+}

Esta evolução do potencial do electrodo poderia ser reproduzida forçando a deposição com o auxílio duma força electromotriz exterior, com pequenas densidades de corrente, dos catiões B^{nb+} . Alguns resultados obtidos neste Centro de Estudos confirmam o possível enobrecimento do electrodo de Pt pela adsorção de Zn^{++} (8); na fig. 6 representa-se esquematicamente a variação do potencial do electrodo (V) com a concentração dos catiões adsorvidos (C) quando a adsorção inicial «enobrece» o electrodo.

Devem comparar-se as fig. 5 e 6 por corresponderem a um comportamento análogo do electrodo.

Apresentamos nos oscilogramas das fig. 1,

2, 3 alguns resultados com sistemas que demonstraram a generalidade dos processos e manifestam o paralelismo qualitativo entre o deslocamento dum metal da solução dum dos seus sais, ou do hidrógeno, por um metal menos electropositivo (menos «nobre») e o deslocamento por um metal mais electropositivo. Grande número de sistemas foram estudados (6) demonstrando ser este um processo que se revelava mesmo nos metais mais electropositivos como o Au, Ag, Pd e Cu sendo particularmente evidente, intenso e facilmente verificável nos casos da prata e do cobre.

Na fig. 4 regista-se um caso curioso que parece revelar uma troca entre Al e K.

Procurando evitar a presença de hidrogeniões procuramos ver se o fenómeno também se produzia quando utilizavamos electrolitos fundidos. Aqui, como previamos, o fenómeno deveria ser particularmente marcado pela influência grande da temperatura na adsorção catiónica. Os resultados confir-

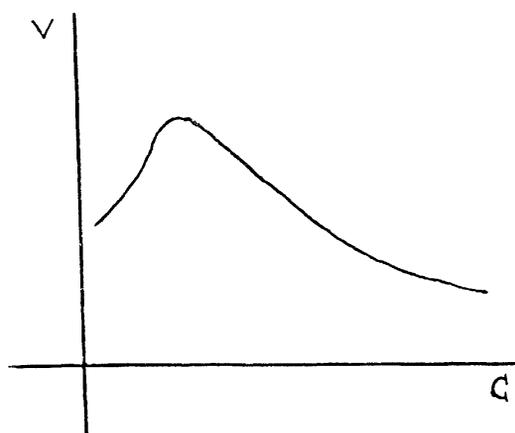


Fig. 6

Variação possível do potencial V dum electrodo devido ao aumento da concentração C dos catiões adsorvidos.

maram, mais uma vez, as nossas previsões e estudamos entre outros os seguintes sistemas Ag/Cl₂Cu, Cu/Cl₂Zn, Ag/Cl₂Zn, Au/Cl₂Zn, Pb/Cl₂Zn, Cu/(CH₃COO)₂ Pb e Fe/Cl₂Zn.

Queremos acentuar de passagem a importância que o estudo destes processos pode ter em certos problemas da corrosão metálica mas isso é outro assunto de que não nos vamos ocupar aqui.

3. Utilização do isótopo $Zn\ 65$ como indicador radioactivo.

Nos processos indicados, tendo-se admitido o mecanismo proposto, ficava por esclarecer um problema importante tanto do ponto de vista teórico pois que a sua resolução pode arrastar uma revisão completa de toda a electroquímica das soluções que contém diversas espécies de catiões, como do ponto de vista prático devido à sua importância nos problemas da corrosão metálica principalmente estando presentes numa solução diversas espécies de catiões — e numa solução aquosa sempre se encontram presentes além dos catiões provenientes da dissociação do sal, os hidrogeniões. Qual é o «catião eficaz»?

O estudo dos oscilogramas não nos poderia ser de grande auxílio e sabe-se como é difícil a análise das camadas superficiais que se formam; além disso, e principalmente, conviria verificar, duma vez por todas, se a hipótese feita na teoria de Prof. Júlio Palácios, dum fenómeno primário de adsorção de catiões como origem do salto de potencial galvanico entre o electrodo e o liquido poderia ser confirmado mais evidentemente. A utilização dum isótopo radioactivo que se encontre como catião na solução e cuja presença possa ser facilmente detectada poderia ser um meio excelente de estudo dos fenómenos que nos preocupam. Harwell forneceu-nos o isótopo $Zn\ 65$ sob a forma de sulfato de zinco.

Os resultados obtidos revelam a justeza das nossas hipóteses.

Os valores que intervêm nas tabelas que apresentamos abaixo foram obtidos com o «64 scaler» da Tracerlab com um dispositivo de suporte do contador Geiger (SC9D Shielded Manual Sample Changer) que permite manter constante a geometria da operação. Trabalhamos sempre em condições tais que as medidas podem vir afectadas dum erro máximo de 4%.

Realizamos com a própria solução radioactiva de SO_4Zn um padrão da maneira como se indica na fig. 7. Num suporte cilindrico de alumínio apoia-se uma lâmina circular

de cobre e em contacto com esta colocamos papel de filtro onde distribuimos uniformemente $0,1\text{ cm}^3$ de $SO_4Zn\ 0,27 \cdot 10^{-2}$ molar; evaporamos com calor brando e cobrimos o papel com uma folha de duralumínio; o conjunto é fixado com um anel não representado na figura. Como o padrão é feito com zinco radioactivo proveniente da mesma dissolução que utilizamos para as experiências de adsorção, não necessitamos medir a actividade específica da solução nem de ter em conta a decadência da mesma; basta, para cada série de medidas, determinarmos o número de toques correspondentes ao padrão pois, como se mantém a mesma proporção entre o número de átomos radioactivos e o número de átomos «mortos» no padrão e na amostra, podemos facilmente calcular o número de átomos de zinco adsorvidos e, *supondo uma distribuição uniforme*, a concentração por unidade de superfície.

TABELA I

Influência da concentração e do tempo de imersão no número de átomos de Zn adsorvidos pelo cobre imerso em SO_4Zn

Tempo de imersão	Conc. molar	Toques por minuto	Número de átomos de Zn ads. por mm^2
32 min	0,025	14	$3,7 \cdot 10^{13}$
32 min	$0,50 \cdot 10^{-2}$	10	$2,6 \cdot 10^{13}$
32 min	$0,50 \cdot 10^{-3}$	8	$2,1 \cdot 10^{13}$
16 h	0,025	65	$1,7 \cdot 10^{14}$
16 h	$0,50 \cdot 10^{-2}$	57	$1,5 \cdot 10^{14}$
16 h	$0,50 \cdot 10^{-3}$	9	$2,3 \cdot 10^{13}$
137 h	0,025	681	$1,8 \cdot 10^{15}$
137 h	$0,50 \cdot 10^{-2}$	681	$1,8 \cdot 10^{15}$
137 h	$0,50 \cdot 10^{-3}$	24	$6,4 \cdot 10^{13}$
429 h	0,025	1605	$4,3 \cdot 10^{15}$
429 h	$0,50 \cdot 10^{-3}$	1041	$2,7 \cdot 10^{15}$
429 h	$0,50 \cdot 10^{-3}$	31	$8,2 \cdot 10^{13}$

Na tabela I apresentamos alguns resultados obtidos para o cobre e vemos a influência do tempo de imersão e da concentração no número de catiões adsorvidos.

O facto, tão claramente demonstrado, da influência do tempo de imersão indica-nos a alteração do estado da superfície com o tempo e pode justificar, em certa medida, a evolução

da f.e.m. duma pilha com um semi-elemento $Cu/ \dots Zn^{++}$ tendo em conta os processos de troca que temos vindo referido. Apresentamos também nas tabelas o número de toques por minuto observados para termos uma ideia da ordem de grandeza das medidas realizadas. O padrão dava para as séries apresentadas 158 toques por minuto e o fundo cósmico era acusado por 26 toques por minuto.

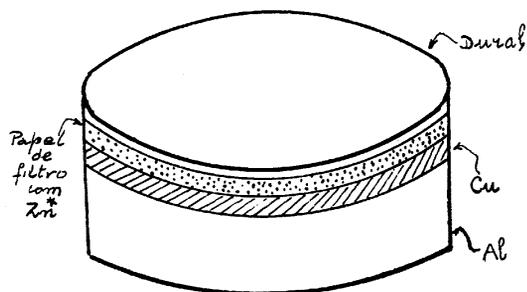


Fig. 7

Padrão de sulfato de zinco radioactivo

As amostras dos metais eram cortadas em forma circular com a área do padrão (390 mm^2) e mergulhavam completamente nas soluções com uma das faces protegidas para evitar a sua contaminação; retiradas das soluções eram energeticamente lavadas com água corrente.

O facto de, nas condições descritas, se verificar uma adsorção tão importante dos catiões Zn^{++} constitui por si só um dado da maior importância, pois são tão afastados os potenciais normais do zinco e do cobre que a teoria electroquímica clássica não pode explicar com facilidade este resultado. É evidente que estudos mais completos são necessários para o completo esclarecimento destes fenómenos tão importantes e não é senão o nosso objectivo nesta nota apontar factos e sugerir direcções possíveis. Por exemplo: no início do processo estão presentes Zn^{++} e H^+ . Quais os «eficazes»? Se supozermos, mais de acordo com as ideias clássicas, que são os hidrogénios, temos de admitir que passado pouco tempo se devem igualizar os potenciais devidos aos Zn^{++} e aos H^+ tendendo o pró-

cesso a prosseguir devido à formação de moléculas gasosas de hidrogénio que se escapam. O estado final será caracterizado por serem «eficazes», simultaneamente, os três catiões Cu^{++} , H^+ e Zn^{++} devendo a composição da camada superficial permanecer, a partir desse momento, aproximadamente constante.

O processo também se poderia explicar admitindo que são imediatamente eficazes os iões Zn^{++} pelo menos até uma certa concentração interpretando-se a fraca actividade revelada nas amostras em contacto com as soluções muito diluídas como uma contaminação provável devido ao grande número de processos que têm lugar à superfície dos electrodos. Resultados análogos foram obtidos para o Pb e o Ni e o Fe .

Na tabela II apresentamos alguns números que parecem demonstrar que a presença de catiões estranhos influi pela sua natureza no poder de adsorção dum dado metal para outros catiões. Pensamos voltar a este assunto de importância evidente na corrosão metálica.

TABELA II

Influência do catião sódio sobre o poder adsorvente do Cu e do Pb para o Zn

Metal	Tempo de imersão	Solução	Conc. molar	Toques por min.	N.º de átomos de Zn adsorv. por mm^2
Cu	137 h	$\frac{1}{2} \text{SO}_4\text{Na}_2 + \frac{1}{2} \text{SO}_4\text{Zn}$	0,05	1203	$3,2 \cdot 10^{15}$
Cu	137 h	SO_4Zn	0,025	681	$1,8 \cdot 10^{15}$
Pb	118 h	$\frac{1}{2} \text{SO}_4\text{Na}_2 + \frac{1}{2} \text{SO}_4\text{Zn}$	0,05	1312	$3,5 \cdot 10^{15}$
Pb	118 h	SO_4Zn	0,025	1052	$2,8 \cdot 10^{15}$

Um ponto interessante a atacar é o de determinar se o «catião eficaz» se revela nestes processos com exclusividade na sua intervenção. Os resultados obtidos parecem confirmar essa suposição pois podemos concluir que enquanto está presente o cobre-ião, pelo menos em soluções não muito diluídas, só ele intervem nos processos com electrodos de Cu conforme os dados da tabela III.

TABELA III

Metal	Tempo de imersão	Solução	Conc. molar	Toques por min.	N.º de átomos de Zn adsorv. por mm ²
Cu	15,5 h	$\frac{1}{2}$ SO ₄ Cu+ $\frac{1}{2}$ SO ₄ Zn	0,27	14	$3,7 \cdot 10^{13}$
Cu	15,5 h	SO ₄ Zn	0,135	381	$1,0 \cdot 10^{15}$
Cu	20 min.	$\frac{1}{2}$ SO ₄ Cu+ $\frac{1}{2}$ SO ₄ Zn	0,27	—	—
Cu	20 min.	SO ₄ Zn	0,135	16	$4,2 \cdot 10^{13}$

É de supor que geralmente o poder adsorvente dum metal para os seus próprios iões seja maior do que para os catiões estranhos. Este resultado já tinha sido obtido para outros sistemas por F. Barreira utilizando outro meios (9). Abre-se, cremos, uma vasta perspectiva de trabalhos sobre este assunto.

Tinhamos afirmado no estudo oscilográfico que este fenómeno de troca também se manifestava no caso extremo dos metais mais electropositivos. A tabela IV reproduz alguns resultados obtidos utilizando como amostras fios dos metais indicados, dispostos para as contagens segundo o diâmetro da circunferência do suporte. Os fios tinham 22 mm de comprimento e 0,5 mm de diâmetro aproximamente.

TABELA IV

Adsorção de Zn numa solução de SO₄Zn por metais «nobres»

Metal	Tempo de imersão em dias	Conc. molar	Toques por min.
Pt	7	0,27	14
Pd	7	0,27	128
Au	7	0,27	241
Ag	7	0,27	330
Cu	7	0,27	159
Fe	7	0,27	889

Vemos o acordo entre estes dados e os obtidos pelo estudo oscilográfico pois nunca, com os meios de que dispunhamos, tínhamos observado o fenómeno de troca com os electrodos de platina; assim se revela que é a

intervenção do mecanismo de troca que aumenta a concentração dos catiões na camada superficial e não só o «poder adsorvente».

Um ponto que gostávamos de esclarecer era o duma possível troca do mercúrio com os catiões dum liquido com o qual estivesse em contacto, pois alguns resultados obtidos no nosso laboratório (9) pareciam indicar ser importante essa troca mesmo quando o mercúrio estivesse em contacto com água destilada como se revela na fig. 8 obtida com o electrodo de gotas de mercúrio em que se repre-

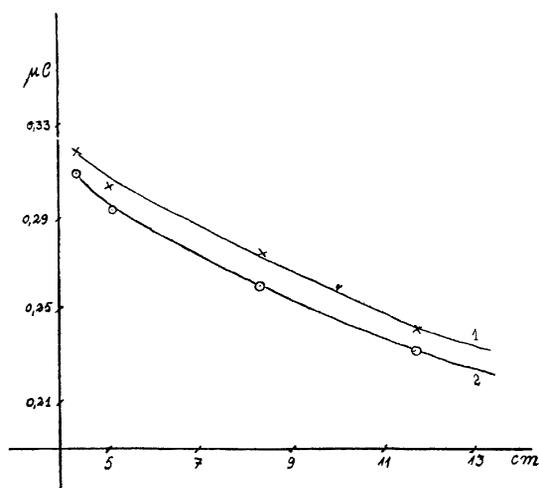


Fig. 8

Variação da carga por gota (electrodo de gotas de mercúrio) devido à passagem de mercúrio para o liquido
1 — Água destilada depois de 48 horas de contacto com Hg.

2 — Água destilada

senta a variação da carga por gota, para uma dada velocidade de queda, com a altura do capilar acima do electrodo imóvel. A curva 2 refere-se ao caso de água em contacto recente com o mercúrio e a curva 1 obtida nas mesmas condições mas com a água em contacto, durante 48 horas, com o mercúrio do electrodo imóvel. Como se vê, a carga por gota aumentou sensivelmente pois que passam a ser «eficazes» os mercuriões que vão passando para a solução.

Com mercúrio em contacto com uma solução 0,27 m de SO₄Zn durante 20 dias concluímos, da radioactividade observada, que a haver

uma adsorção em volume a concentração em Zn no mercúrio seria cerca de $6 \cdot 10^{-5}$ molar.

Nas fig. 9, 10, 11 e 12 apresentamos diversas autorradiografias que testemunham mais eloquentemente algumas das afirmações feitas.

A fig. 9 é uma autorradiografia de duas lâminas de ferro que estiveram mergulhadas

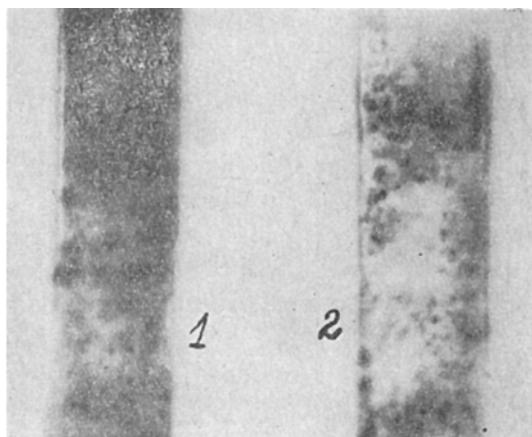


Fig. 9

Autorradiografia revelando a adsorção de Zn pelo ferro.

- 1 — $\text{Fe} / \frac{1}{2} \text{SO}_4\text{Na}_2 + \frac{1}{2} \text{SO}_4\text{Zn}$ 0,27 molar
2 — $\text{Fe} / \text{SO}_4\text{Zn}$ 0,135 molar

cerca de uma hora, a lâmina 1, numa solução constituída, em partes iguais, por SO_4Na_2 e SO_4Zn 0,27 molar e a lâmina 2 numa solução de SO_4Zn 0,135 molar.

Revela-se, no sentido que acima dissemos, a influência do sódio no poder adsorvente do

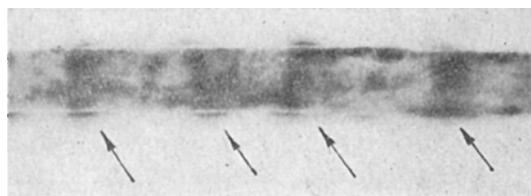


Fig. 10

Autorradiografia revelando a adsorção de Zn por chumbo

ferro para o zinco. Note-se desde já a irregularidade na adsorção claramente visível também nas outras figuras e a que já voltaremos.

A fig. 10 é uma autorradiografia duma lâmina de chumbo activada por imersão em SO_4Zn 0,27 molar com diferentes tempos de imersão. As zonas que sucessivamente foram expostas estão claramente representadas por uma actividade mais intensa. São zonas mais arejadas e, como vimos na teoria exposta, o poder adsorvente é modificado pela fase gasosa da pilha sucedendo que o oxigênio *sempre* aumenta o poder adsorvente dum metal: assim se pode explicar, abreviadamente, o aumento

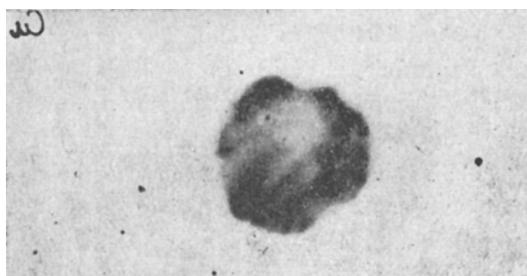


Fig. 11

Autorradiografia revelando a adsorção de Zn pelo cobre

da concentração observado. Estão em curso no nosso laboratório trabalhos que incidem precisamente sobre esta influência da fase

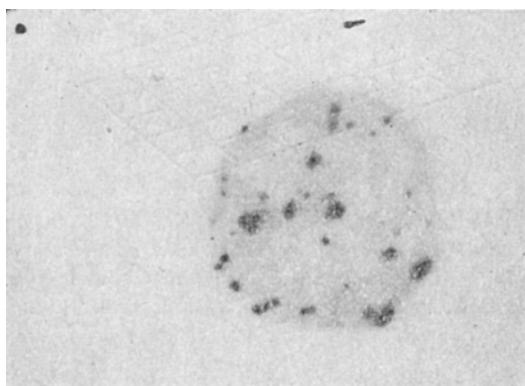


Fig. 12

Autorradiografia revelando a adsorção de Zn pelo alumínio

gasosa e de que já foram apresentados os primeiros resultados⁽¹⁰⁾.

A fig. 11 é uma autorradiografia do cobre obtida também em circunstâncias análogas.

A fig. 12 refere-se a um processo de deslocamento bem conhecido: trata-se de alumínio em contacto com sulfato de zinco. Aqui, como em todas as autoradiografias, manifesta-se claramente uma preferência, digamos assim, de certas zonas da superfície dos electrodos para estes fenómenos de troca. Como acima dissemos a dissolução dos metais deve produzir-se por domínios discretos e, como nós visualizamos o mecanismo, há uma certa analogia entre êste fenómeno e o da vaporização dum metal (veja-se o artigo de C. Herring e M. H. Nichols em *Rev. of Mod. Phys.*, **21**, 259 e seg., 1949). Os átomos que constituem uma superfície metálica estão dispostos em camadas completas ou parcialmente completas e segundo Volmer ⁽¹¹⁾ podemos imaginar a superfície cristalina representando os átomos como cubos, da maneira indicada na fig. 13. Átomos como *A* estão menos fortemente ligados do que os *B* e estes menos do que os

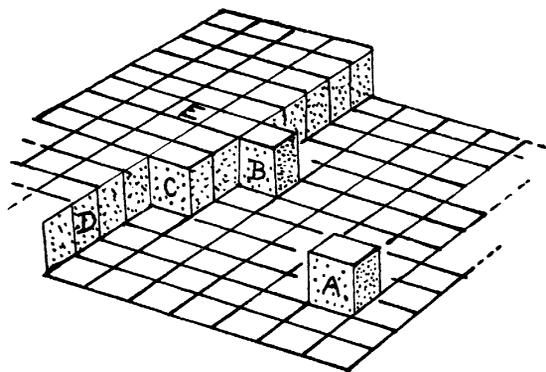


Fig. 13

Figura ilustrando as diversas posições dos átomos na superfície dum cristal.

(De HERRING e NICHOLS—*Rev. of Mod. Phys.* **21**., 265, 1949)

C, *D* e *E*. Assim, simplificando, para uma causa que tenda a provocar a saída dos átomos do cristal, há átomos que para se libertarem necessitam dum menor dispêndio de trabalho do que outros. Quando se dá, por exemplo, a saída dum átomo como *C* pode suceder que se desencadeie a saída dos átomos da mesma fila ou mesmo duma camada

e vem a ser esta saída que os oscilogramas registam.

O processo primário da chegada de catiões da solução, nesta imagem, corresponderia à condensação dum átomo do vapor preferentemente em zonas perturbadas, digamos assim, sendo lógico admitir que as distorções reticulares aumentem também «o poder adsorvente» dos metais mas não nos queremos alongar agora sobre este assunto. Vemos assim a constituição de zonas onde a adsorção foi mais intensa como se vê nas autoradiografias apresentadas. Devemos acrescentar que esta adsorção preferencial pode provocar a formação de pilhas locais que contribuam, secundariamente, para o aumento local da concentração dos catiões adsorvidos.

Queremos agradecer, em primeiro lugar, ao Instituto para a Alta Cultura sem cujo auxílio este trabalho não teria sido possível; ao professor Júlio Palácios com quem foram discutidos e esclarecidos os resultados e a todos os colaboradores do Centro de Estudos de Física, em particular o Dr. Fernando Barreira, pela constante crítica e auxílio. O Dr. Araújo Moreira do I. P. O. colaborou na obtenção dos oscilogramas apresentados; quero, principalmente, agradecer a sua boa vontade e paciência.

REFERÊNCIAS

- (1) A. EUCKEN — *Grundriss der, Physikalische Chemie*, 4.^a ed., p. 546, Akad. Verslag, Leipzig, 1934.
- (2) D. A. MAC INNES — p. 181, Reinhold, 1939.
- (3) S. GLASSTONE — *An Introduction to Electrochemistry* D. Van Nostrand, p. 247, 526, 1942.
- (4) J. PALACIOS — *Theorie General des Piles Galvaniques* — *Rev. da Faculdade de Ciências de Lisboa*, 2.^a série -B, 1, 1-28, 1950.
- (5) J. PALACIOS — *Comportamiento singular del cobre en las disoluciones que contienen cationes extranhos* — *Rev. Un. Matem. Arg.* **24**, 332, 1950.
- (6) A. M. BAPTISTA — *Fenómenos de troca entre metais e electrólitos e corrosão metálica* — Comunicação ao XXI Congresso Luso-Espanhol para o Progr. das Ciências — Malaga, Dezembro 1951.
- (7) U. EVANS — *Metallic Corrosion Passivity and Protection* — p. 196, Edward Arnold, 1948.