

Pilha Weston
V. Elettrochimica

FRANCISCO JOÃO HUMBERTO MAFFEI

A PILHA PADRÃO DE WESTON

Trabalho apresentado à Congregação da
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo como tese de concurso à ca-
deira de Físico-Química e Eletroquímica.



SÃO PAULO

Fevereiro, 1945

541.136
m 269p
ft

FT-144

DEDALUS - Acervo - EPBC



31200030761

ÍNDICE

	Página
Introdução	5
I — Evolução do padrão de força eletromotriz	7
II — Construção da pilha de Weston	13
III — Produtos químicos componentes da pilha padrão	17
IV — Constância da força eletromotriz da pilha normal de Weston	31
V — Reprodutibilidade da pilha normal de Weston	43
VI — Relação entre a força eletromotriz da pilha de Weston e a temperatura	53
VII — Relações termodinâmicas na pilha normal de Weston	57
VIII — Dados experimentais sobre as pilhas construídas	
1 — Força eletromotriz	61
2 — Resistência interna	73
IX — Apreciação dos resultados e observações gerais	77

Data o início do presente trabalho de fins de 1929. A incerteza que pairava sobre os valores da força eletromotriz dos padrões de que se utilizava o então Laboratório de Eletrotécnica da Escola Politécnica de São Paulo — incerteza essa duplamente temida, quer pelas irregularidades inerentes à própria pilha de Weston não saturada, quer pelas vicissitudes imprevisíveis de seu transporte até o Brasil — levaram-nos a tentar a construção da pilha padrão normal, do tipo saturado. Visávamos então lançar as bases para assegurar, no futuro, a manutenção desse padrão fundamental de medidas elétricas.

Desde então construímos cerca de 150 pilhas. Algumas perderam-se em consequência de defeitos mecânicos que se manifestaram com o decorrer do tempo; muitas delas, porém, foram conservadas até o presente. E as observações periodicamente efetuadas mostraram a viabilidade de assegurar-se o padrão de força eletromotriz com pilhas construídas no país. E' o que mostra o seguinte histórico de uma das primeiras pilhas construídas:

Data da medida:	Fôrça eletromotriz a 20,0°C, V:
1930	1,01831
1933	1,01830
1936	1,01831
1937	1,01835
1944	1,01835
1945	1,01830

Em 14 anos foi observada, pois, uma variação extrema de 50 microvolts em relação ao valor de 1,01830 fixado para a pilha padrão de Weston; isso representa uma incerteza de 1 parte de 20.000.

Em setembro de 1944, três elementos de uma série de cinco construída em julho do mesmo ano, e cuja força eletromotriz já havia aqui sido medida, foram levados ao *Bureau of Standards* de Washington, afim de serem comparados com os padrões ali

mantidos. Da média de 10 medidas lá efetuadas para cada elemento, resultaram as seguintes forças eletromotrizes:

Elemento	F.e.m. a 20,00°C
121	1,0184196
122	1,0184188
123	1,0184280

Essas pilhas, de volta ao Brasil, e mais as restantes da série, foram, de novo, comparadas às dos elementos aqui mantidos: as forças eletromotrizes obtidas foram as seguintes:

Elemento	F.e.m. a 20,0°C	
	Agosto, 1944	Dezembro, 1944
121	1,01843	1,01842
122	1,01844	1,01842
123	1,01845	1,01894
124	1,01845	1,01842
125	1,01844	1,01842

Os resultados acima evidenciam a constância e a reprodutibilidade dos valores da força eletromotriz dos padrões aqui construídos.

Doutro lado, no intervalo decorrido entre o início do nosso programa e o presente — um grande número de elementos de tipo não saturado, mantidos em observação, mostraram variações acentuadas a ponto de, se usados como padrões, inutilizarem toda a precisão das medidas efetuadas.

Na presente monografia procuraremos relatar os nossos trabalhos, indicando os elementos de que lançamos mão para a construção da pilha padrão e os resultados obtidos. Esperamos assim contribuir para que, num futuro próximo e com maior apuro da técnica de construção e de observação, seja possível ao nosso país concorrer com os demais, de forma ativa, na definição das unidades fundamentais.

Desejamos de início registrar a inestimável colaboração prestada pelo Instituto de Eletrotécnica da Escola Politécnica de S. Paulo e o apêio incondicional da Diretoria do Instituto de Pesquisas Tecnológicas à realização do presente trabalho. Sem as facilidades de que dispõem essas duas Instituições e a possibilidade irrestrita de sua utilização, o presente trabalho não poderia ter tido andamento. Consignamos aqui os nossos agradecimentos.

EVOLUÇÃO DO PADRÃO DE FORÇA ELETROMOTRIZ

As unidades fundamentais de medida da eletricidade, sob a designação de unidades absolutas, são definidas pelo sistema C.G.S. e se baseiam nas relações eletromagnéticas da corrente elétrica.

Até poucos anos, limitadas eram as determinações dos valores absolutos da unidade de intensidade da corrente e de resistência; assim, embora as unidades fossem definidas pelo sistema C.G.S., generalizaram-se padrões de utilização prática que nem sempre correspondiam à unidade absoluta.

Com o fim de estabelecer uma certa uniformidade de valores dessas unidades, o Congresso de Eletricidade reunido em Londres, em 1908, definiu o sistema *internacional* cujos padrões representavam as unidades absolutas com suficiente aproximação e serviriam de base às medidas práticas e às legislações dos países sobre o assunto. Escolheu o Congresso como unidades internacionais primárias, o ohm e o ampère.

O *ohm internacional* é definido como a resistência oferecida à passagem de uma corrente elétrica constante por uma coluna de mercúrio de secção constante de 1 mm^2 e de 14,4521 g de massa, à temperatura do gelo fundente. De acordo com essa definição o ohm é susceptível de ser reproduzido com relativa facilidade. Acontece, porém, que sendo a variação da resistência elétrica do mercúrio em função da temperatura bastante apreciável (cerca de 1% por °C) e apresentando algumas dificuldades a obtenção de tubos, para conter o mercúrio, de diâmetro suficientemente uniforme, com o advento de ligas metálicas menos influenciadas pela temperatura e de característicos praticamente imutáveis com o tempo, introduziram-se como padrões primários do ohm internacional fios dessas ligas.

O *ampère internacional* foi, por sua vez, definido como a intensidade de uma corrente constante que deposita, de uma solução de nitrato, em um segundo, 0,0011180 g de prata.

O *volt internacional*, por fim, foi definido como sendo a diferença de potencial constante que aplicada a um condutor de 1

ohm internacional de resistência, produz uma corrente de um ampère internacional.

Atualmente, como consequência de cuidadosas determinações efetuadas no sentido de fixar os valores das unidades elétricas em função do sistema absoluto, a relação entre as unidades deste sistema e as do internacional, são conhecidas com bastante aproximação. A tendência atual é basear todas as medidas, quer as de caráter científico quer as industriais, no sistema absoluto (*).

São os seguintes os valores mais prováveis das unidades do sistema internacional em função das unidades C.G.S.:

Ohm: $1,00052 \times 10^9$ unidades C.G.S.

Volt: $1,00042 \times 10^8$

Ampère: $0,99990 \times 10^{-1}$

A possibilidade de definir o volt em função de fenômenos eletroquímicos de forma muito mais prática, e o fato de poder ser êle assim reproduzido mais facilmente do que através da definição eletroquímica do ampère, focalizou o interesse no estudo da força eletromotriz das pilhas voltáicas. Embora o elemento de Daniell já de há muito fosse usado como padrão de força eletromotriz e, em 1872, Latimer Clark tivesse apresentado a pilha que traz seu nome e Weston, em 1892, apresentasse a sua como substituto vantajoso da de Clark — só em 1893 é que o Congresso Internacional de Eletricidade, reunido em Chicago, adotou a pilha de Clark como padrão e em 1894, o Congresso Americano, por lei, fixou a definição das unidades elétricas e entre elas, o *volt internacional*. Este foi definido como sendo $1,000/1,434$ da força eletromotriz da pilha de Clark, a 15°C ; vários países adotaram o mesmo valor. Em 1899, a Alemanha também adotou a pilha de Clark, atribuindo-lhe a f.e.m. de $1,4328$, a 15°C .

Os estudos que se procederam sobre a pilha de Weston, indicaram possuir este elemento várias vantagens sobre o de Clark; assim o Congresso de Eletricidade, reunido em Londres em 1908, adotou a pilha de Weston como padrão, atribuindo-lhe o valor provisório de $1,0184$ volt internacional, a 20°C .

Em 1 de janeiro de 1911, como consequência da colaboração entre os laboratórios de diversos países, das investigações realizadas e de acordos internacionais, a pilha de Weston foi estabelecida como padrão de força eletromotriz, definindo-se o volt internacional como $1,00000/1,01830$ da sua força eletromotriz, a 20°C . Esse valor representa a média das médias das f.e.m.

(*) Neste trabalho, conservamos como unidade o volt internacional.

dos grupos de pilhas apresentadas pelos quatro laboratórios nacionais que concorreram ao Congresso, e baseou-se no ohm internacional e na definição eletroquímica do ampère.

Desde então, os laboratórios nacionais responsáveis pela manutenção dos padrões de medidas elétricas — o *National Bureau of Standards*, (Estados Unidos), o *National Physical Laboratory* (Inglaterra), o *Laboratoire Central d'Electricité* (França) e o *Physikalisch-Technische Reichsanstalt* (Alemanha) — mantêm a pilha de Weston como padrão do volt. Pesquisas e observações sistemáticas se acham, contudo, ainda em andamento, com o fim de conhecer-lhe com maiores pormenores os característicos que lhe determinam a constância e a reprodutibilidade. E de intervalos a intervalos, os padrões de uns laboratórios são comparados com os dos demais.

E' interessante referir-nos aos processos adotados pelos diferentes laboratórios na manutenção desses padrões.

No *Bureau of Standards* dos Estados Unidos (1) (2), em 1933, os padrões primários eram constituídos por 20 pilhas, 15 das quais construídas por Wolff e Waters 26 anos antes. Esses padrões são conservados em um banho de óleo mantido a temperatura de $28,000 \pm 0,001^\circ \text{C}$. A média da f.e.m. dessas 20 pilhas é atribuído o valor de 1,018300 volt a $20,000^\circ \text{C}$; uma das pilhas do grupo é usada como referência e a sua f.e.m. determinada em função da média de f.e.m. do grupo. A f.e.m. de cada pilha é medida por diferença com a da pilha de referência, ligadas em oposição. No *National Physical Laboratory* (2), o volt padrão é mantido de forma diferente: anualmente são construídos grupos de pilhas, cuja f.e.m. é referida à média das f.e.m. das pilhas construídas anteriormente. O *Physikalisch-Technische Reichsanstalt*, por sua vez, conserva como padrões 10 pilhas, retiradas do grupo que, em 1910, serviu para estabelecer o valor da f.e.m. do elemento de Weston.

Apezar de tudo isso, há uma diferença apreciável entre os valores do volt adotados pelos diversos países, como se pode verificar dos resultados seguintes obtidos da intercomparação de padrões efetuada em 1931 (2):

Padrões	Diferenças em microvolts
Reichsanstalt - B. Standards	62
Reichsanstalt - Natl. Physical	91
Natl. Physical - B. Standards	-29
Central d'Electricité - B. Standards	34
Central d'Electricité - Reichsanstalt	-24

Estas diferenças entre os padrões dos diversos países não devem ser interpretadas em desfavor da pilha de Weston, considerando-a um padrão de pouca confiança; resultam, é fato, em parte de defeitos inerentes à própria pilha mas, principalmente dos primitivos valores atribuídos aos padrões de resistência, de corrente e de f.e.m. Do trabalho realizado em 1931 pelos laboratórios citados, verifica-se que as pilhas que esses mesmos laboratórios mantêm como padrões e a que se lhes atribue a f.e.m. de 1,01830 V, são na realidade representados pelas seguintes f.e.m., sempre a 20° C.

Physikalisch-Technische Reichsanstalt	1,01820 V
Laboratoire Central d'Electricité	1,01817
National Physical Laboratory	1,01830
Natinal Bureau of Standards	1,01827

Como dissemos, a maior facilidade em duplicar a pilha padrão, deu-lhe preferência, e ao ohm, como unidades primárias; o ampère tornou-se uma unidade derivada. Embora a determinação do ampère internacional pelo voltmetro de prata, efetuada em 1931 nos laboratórios citados, demonstrasse concordâncias da ordem de 1 parte de 100.000, o ampère internacional utilizado no presente pelos diferentes países difere até de 136 microamperes, em virtude dos valores atribuídos ao ohm e à pilha padrão.

Vinal (2), ao concluir o seu relatório sobre o trabalho de comparação dos padrões dos diversos laboratórios, chama a atenção, porém, para o fato de que essas diferenças são inferiores às que resultarão da passagem de todos os padrões para fins científicos ou técnicos para a base absoluta — orientação recomendada pela *Comissão de Eletricidade da União Internacional de Pesos e Medidas*. Essa mudança importa numa alteração de cerca de 5 partes em 10.000 nos valores do volt e do ohm, enquanto que as diferenças atuais entre as unidades utilizadas e as convencionadas não vão além de 1 parte em 10.000. Os reajustes nos padrões deverão, portanto, ser feitos de uma só vez, reconduzindo-os à nova base. Isso feito, não haverá razão para alterar os padrões práticos primários, que deverão continuar a ser o ohm e a f.e.m. da pilha de Weston.

Latimer Clark apresentou a pilha que traz seu nome em 1872, aconselhando a sua adoção como padrão de força eletromotriz. A pilha original era constituída de um eletrodo de mercúrio, recoberto de sulfato mercurioso, e de um bastão de zinco

como anodo, sendo o eletrólito, uma solução saturada de sulfato de zinco. Vários inconvenientes foram notados no seu comportamento e, por isso, a sua construção foi objeto de inúmeros estudos. Rayleigh, em 1885, introduziu melhoramentos notáveis na construção desta pilha, contribuindo para que o Congresso de Chicago o adotasse como padrão; substituiu êle o zinco por amálgama de zinco e deu à pilha a forma de um H.

O coeficiente de variação da f.e.m. em função de temperatura do elemento de Clark é bastante alto (acima de 0,001 V); este inconveniente e mais a tendência da pilha trincar-se no terminal da platina do anodo, fizeram convergir a atenção sobre o elemento patenteado por Eduardo Weston em 1892.

A pilha descrita por Weston era essencialmente idêntica a de Clark sendo, porém, o zinco substituído pelo cádmio. Contendo como eletrólito sulfato de cádmio, solução saturada a 4° C, apresentava um coeficiente de temperatura desprezível (menos de 0,00001 V). Estas pilhas, hoje utilizadas como padrões práticos secundários, são conhecidas como pilhas de Weston não saturadas. Sua f.e.m., porém, decresce gradual e constantemente. Este decréscimo é atribuído à difusão dos ions mercuriosos para o anodo, onde são depositados, ao mesmo tempo que o cádmio entra em solução; isto resulta num aumento de concentração do eletrólito e consequente diminuição de f.e.m.

A pilha de Weston saturada, ou normal (*), contém no eletrólito excesso de cristais; dessa forma a solução se mantém saturada em todas as temperaturas. O coeficiente de temperatura é sensivelmente mais elevado (cerca de 0,00004 V); em compensação a sua f.e.m. é, em elevado grau, constante. Isso é evidenciado pelas pilhas, ainda hoje constituindo referências primárias de f.e.m. no *Bureau of Standards* e no *Physikalisch-Technische Reichsanstalt* — com mais de 30 anos.

Os trabalhos básicos visando dar ao elemento de Weston os característicos de padrão de alta confiança, foram realizados na primeira década deste século por Jaeger, Wachsmuth, Kahle e Lindeck no *Physikalisch-Technische Reichsanstalt*, por Wolff e Waters no *National Bureau of Standards* e Smith, no *National Physical Laboratory*. Vários outros pesquisadores têm dedica-

(*) A designação da "pilha de Weston" abrange vários tipos de pilhas voltaicas, sistema constituído de mercurio, sulfato mercurioso, sulfato de cádmio e amálgama de cádmio. Na "pilha padrão normal" o amálgama é constituído de 10 a 12% de cádmio e o eletrólito, neutro ou ácido, é saturado em todas as temperaturas. A "pilha não saturada" é um padrão secundário, e distingue-se da anterior por apresentar o eletrólito saturado apenas nas vizinhanças de 4°C.

do especial atenção ao estudo da pilha de Weston. No decorrer deste trabalho, frequentes referências são feitas a essas investigações e a miude utilizaremos dados colhidos nessas fontes.

REFERÊNCIAS :

- (1) G.W.VINAL — Maintenance of the volt, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 54, 247 (1928).
 - (2) G.W.VINAL — International comparison of electrical standards, *J. Research Natl. Bur. Standards*, 8, 729 (1932).
 - (3) L.O'BRIAN — Standards Cells, *Gen. Elec. Rev.*, 35, 591 (1932).
 - (4) MARION EPPLEY — International standards of electromotive force, *Elec. Eng.*, 51, 341 (1932).
-

II

CONSTRUÇÃO DA PILHA DE WESTON

Procuraremos neste capítulo dar os pormenores da construção do elemento padrão de acordo com a técnica que vimos seguindo nos nossos trabalhos.

A forma mais generalizada da pilha de Weston é a de um H, de vidro; os dois ramos, verticais e de 1 a 2 cm de diâmetro, constituem os compartimentos anódico e catódico, e são ligados entre si por um tubo de diâmetro um tanto menor, de 3 a 4 cm de comprimento. A figura 1 reproduz os tipos utilizados nos nossos trabalhos.

Os terminais de platina, como se vê na figura, são soldados lateralmente, em vez de o serem na parte inferior. Esta disposição atenua a possibilidade de quebra do vidro e de danos aos terminais, quando se apóia o H sobre as partes inferiores dos ramos laterais, o que frequentemente é exigido durante a construção da célula.

Os terminais utilizados são constituídos de fio de platina de cerca de 0,2 mm; o comprimento é o necessário às ligações externas, completando-se-o com fio de cobre antogénicamente soldado. O comprimento do fio deixado no interior do tubo é de cerca de 1 cm.

As células de vidro são previamente lavadas com mistura sulfocrômica, mantida em contato durante várias horas. Em seguida, lavagem com água comum, até eliminar completamente o ácido e depois, demoradamente, com água destilada.

Procede-se, a seguir, à amalgamação dos terminais de platina. Após rápida decapagem com água régia, utilizando-se como eletrólito uma solução de nitrato mercurioso acidulada com ácido nítrico, faz-se passar durante alguns minutos uma corrente, funcionando os terminais como catodos e um fio de platina mergulhado na solução como anodo.

As células são nova e repetidamente lavadas com água comum acidulada com ácido nítrico, e, depois, com água destilada e água redestilada. São, por fim, dessecadas.

A operação seguinte é a introdução do mercúrio e do amálgama, diretamente ao fundo dos ramos do H; consegue-se isso com relativa facilidade utilizando-se um funil de haste suficientemente longa.

Nenhuma precaução especial se necessita na introdução do mercúrio. No caso do amálgama, porém, a operação é mais difícil, pois que ele se apresenta sólido á temperatura ambiente. A sua introdução, portanto, tem que ser processada a quente e precedida de uma separação do óxido formado no aquecimento.

As quantidades de mercúrio e de amálgama a introduzir devem ser as suficientes para cobrir perfeitamente os respectivos terminais de platina; isso representa uma camada de cerca de 1 cm.

Pasta de sulfato mercurioso. Colocados os eletrodos, deve seguir-se a introdução da pasta despolarizante no compartimento catódico.

O sulfato mercurioso, preparado e lavado de acôrdo com a marcha adeante indicada, é misturado com cerca de 1/3 de cristais de sulfato de cádmio ($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$); para homogeneidade, ambos são triturados juntamente, num almofariz de porcelana.

A introdução da mistura seca não oferece nenhuma dificuldade e é efetuada utilizando-se um funil de haste longa. Sôbre o mercúrio, antes da mistura, é colocada uma pequena quantidade da solução saturada de sulfato de cádmio.

Algumas das pilhas foram construídas segundo a técnica preconizada por Vosgurgh (1), que visa evitar a oxidação do sulfato mercurioso pelo ar. Utilizando-se um frasco especial, a mistura de sulfato mercurioso e sulfato de cádmio (tornada pastosa pela adição de solução saturada de sulfato de cádmio) é soprada para o compartimento catódico por uma corrente de azoto.

Sulfato de cádmio. Após a pasta despolarizante, introduz-se nos dois ramos da célula o sulfato de cádmio cristalizado.

Em algumas das nossas células, os cristais foram finamente pulverizados; em outras, usámos cristais grandes. Quanto á

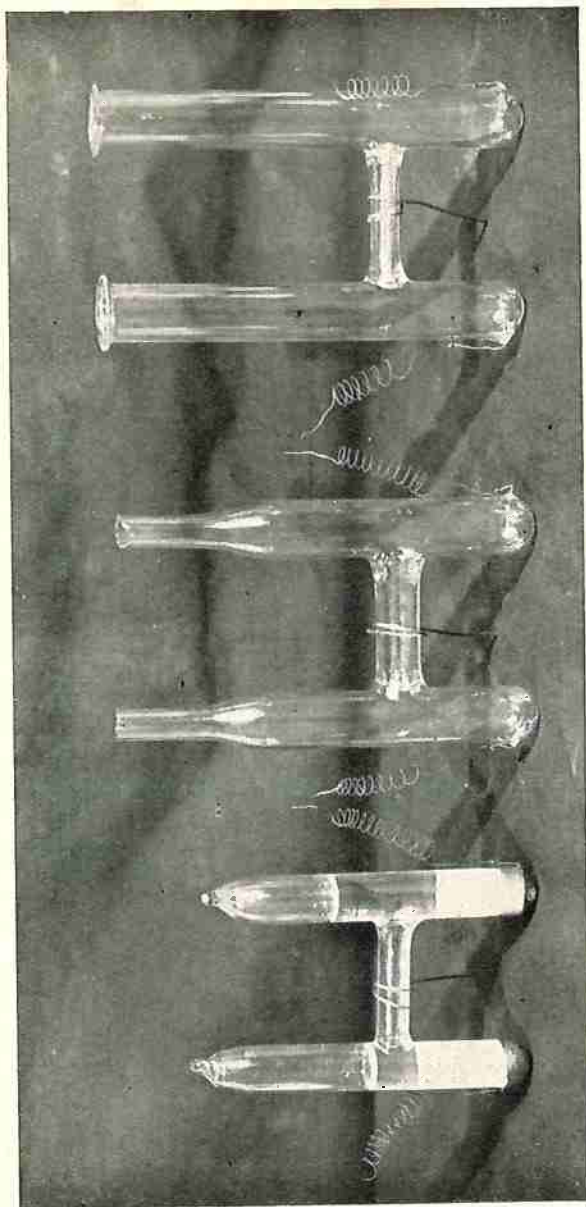


FIG. 1. "HH" de vidro utilizados como recipientes na pilha de Weston

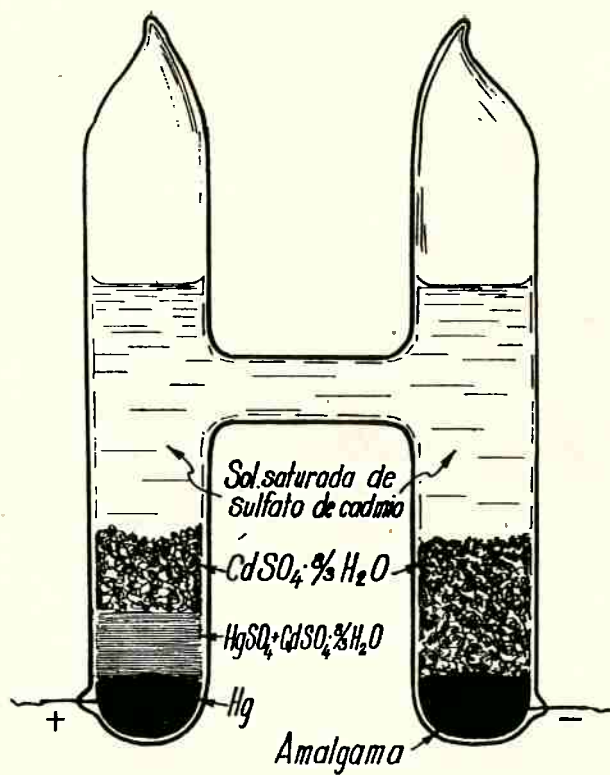


FIG. 2. Disposição esquemática dos constituintes químicos na pilha de Weston.

espessura da camada, em algumas pilhas foi ela de cerca de 1 cm; em outras, a camada atingiu espessuras substanciais, chegando mesmo em algumas a encher todo o espaço que contém o eletrólito.

Adiciona-se, por fim, o eletrólito; a quantidade usada é a suficiente para assegurar a ligação entre os dois ramos através do tubo horizontal da célula.

A figura 2 representa esquematicamente a disposição dos diversos constituintes da pilha.

Montagem das pilhas. Fechados os ramos do recipiente por fusão (*), as pilhas são montadas em cavaletes para permitir o seu manuseio.

A figura 3 mostra o modo que adotamos para montar as pilhas: um cavelete de madeira no qual se fixam cinco pilhas.

Os cavaletes foram dessecados em estufa e embebidos em óleo de transformador por imersão prolongada e a quente.

Os terminais são soldados a hastes de cobre, permitindo utilizar-se os padrões com facilidade, quando mergulhados em banho de óleo.

Na construção propriamente dita da pilha, há um ponto que merece atenção especial. Trata-se do ar (ou outros gases inertes utilizados para excluir o ar) retido na superfície dos cristais de sulfato de cádmio.

Por ocasião da fusão do vidro, para fechar os ramos da célula, ha rarefação de ar no espaço livre. Se o fechamento, e a consequente rarefação, se efetua após que os cristais começaram a soldar-se, os gases neles retidos expandem-se e levantam toda a camada: isso redundará num aumento de resistência interna da pilha ou mesmo, na interrupção do circuito.

A aplicação do vácuo antes de fechar a célula, ou a agitação dos cristais, eliminam esses inconvenientes. E' interessante que este fenômeno foi observado sobre o amálgama com maior frequência do que sobre a pasta de sulfato mercurioso.

(*) Algumas pilhas construídas no início dos nossos trabalhos, foram fechadas simplesmente com rolha e lacre (2). Esse fato permitirá algumas observações sobre a influência de certas impurezas na força eletromotriz.

A regeneração das pilhas que mostraram esse defeito foi obtida pela sua abertura e destruição da camada de cristais e consequente liberação dos gases.

REFERÊNCIAS :

- (1) WARREN C. VOSBURGH — Condition affecting the reproducibility and constancy of Weston saturated cells, *J.Am.Chem.Soc.*, 47, (1925).
- (2) A construção da pilha padrão de Weston — *Boletim do Instituto de Pesquisas Tecnológicas*, 17, 43 (1937).

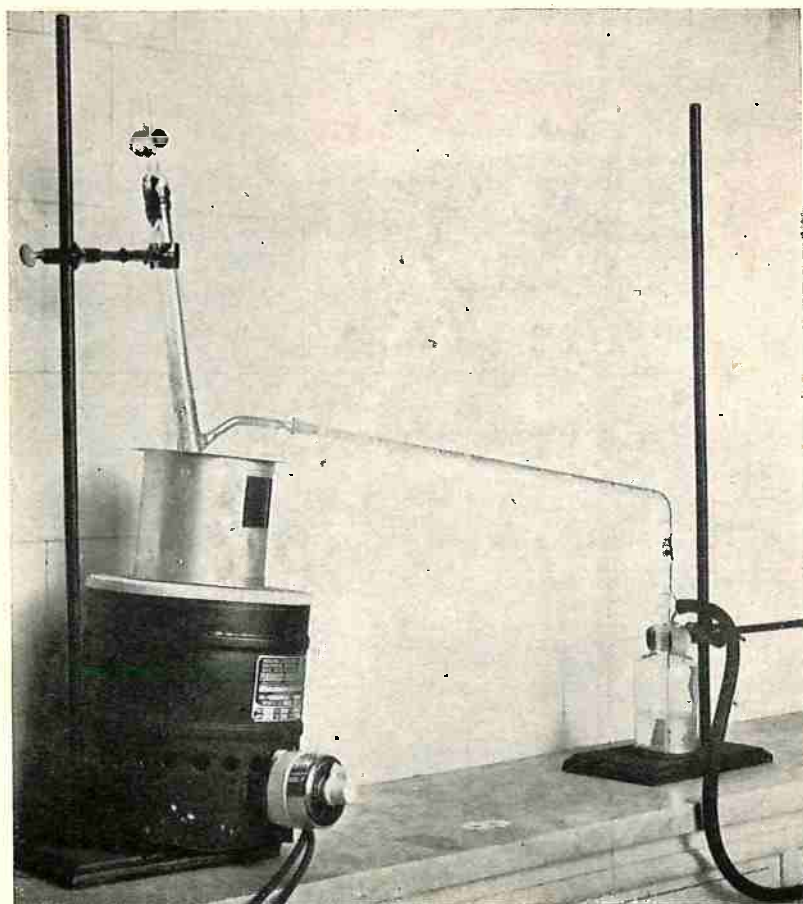


FIG. 4. Aparelho de Hulett para a destilação do mercúrio.

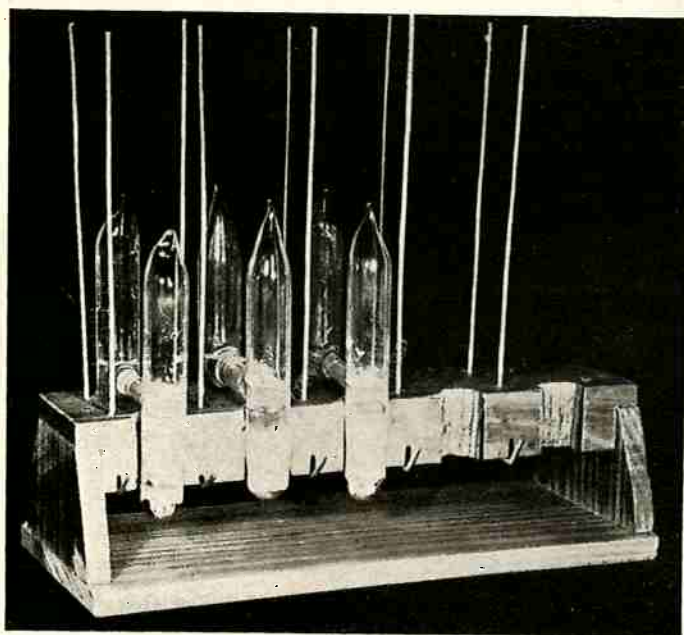


FIG. 3. Dispositivo adotado para a montagem das pilhas.

PRODUTOS QUÍMICOS COMPONENTES DA PILHA PADRÃO

Não há especificações estabelecidas para os característicos que devem apresentar os produtos químicos que constituem o sistema eletroquímico da pilha padrão. Recomenda-se o critério de procurar atingir o máximo de pureza nos produtos; até o presente, porém, a nenhuma impureza foi especificamente atribuído o comportamento anormal que frequentemente se manifesta em certas pilhas ou as variações que se manifestam na força eletromotriz abaixo de cem microvolts.

Segundo vários autores citados por Vosburgh e Eppley (6), muitas das impurezas encontradas nos produtos químicos puros não exercem, praticamente, influência sobre a força eletromotriz da pilha padrão. Mas o fato é que, entre duas séries de elementos construídos em lugares e épocas diferentes e rigorosamente dentro das mesmas normas — notam-se discordâncias nas f.e.m. de ordem bem mais elevada do que entre os elementos de uma mesma série.

Por outro lado, a maior pureza que se procura alcançar pelas recristalizações, destilações ou por outros processos físicos ou químicos é aleatória; essas operações podem muitas vezes introduzir outras substâncias estranhas em grau mais elevado do que normalmente encontrados nos produtos purificados em maior escala e industrialmente, para fins analíticos ou científicos.

Nos nossos trabalhos, utilizamos produtos purificados, das mais reputadas firmas de reagentes químicos, quer tal como fornecidos, quer após novas purificações de laboratório. Como veremos adiante, nenhuma diferenciação no comportamento dos elementos assim construídos pôde ser nitidamente atribuída à utilização de produtos originais ou repurificados.

Os materiais básicos para a construção da pilha padrão podem ser limitados a três: mercúrio, cádmio e ácido sulfúrico; deles podem ser obtidos os demais constituintes do sistema: sulfato mercurioso e sulfato de cádmio. Sobre a preparação desses materiais, constitui trabalho fundamental ao qual recorrem todos os interessados na construção da pilha padrão, o de Wolff e Waters (1).

Mercúrio. Para todos os fins químicos ou físicos em que o mercúrio deve ser usado, costuma-se indicar a sua purificação pela destilação e redistilação.

Este tratamento, porém, torna-se desnecessário (2), a menos que se tenha em vista afastar a presença de metais nobres: a purificação pelo ácido nítrico através da coluna de Meyer ou pelo borbulhamento de ar através de uma camada de mercúrio recoberta de ácido nítrico, são suficientes para eliminar os metais comuns.

De fato, as conclusões a que levaram trabalhos realizados no *Bureau of Standards* (3), revelam que muito esforço e muito tempo são desperdiçados com o fito de purificar um material que normalmente se apresenta com uma pureza elevada, raramente encontrada em outras substâncias. Segundo esses estudos, o mercúrio virgem, recém-produzido nas minas, apresenta superfície especular e apenas pequenas quantidades de partículas de escória e de pó. Se, coado através de um orifício pequeno ou de camadas de tecido de malhas finas e recebido em recipiente de vidro limpo e seco, o mercúrio apresenta-se com superfície especular, limpa e brilhante, pode-se ter certeza de que não contém impurezas metálicas, não nobres, em teores superiores a uma parte por milhão.

Tão sensível reação para a verificação das impurezas no mercúrio, baseou-se em estudos realizados por A. Isaacs (4) sobre amálgamas para fins dentários.

Nos nossos trabalhos empregamos mercúrio "tecnicamente puro" de Kahlbaum e mercúrio para fins analíticos de Baker. Ambos os materiais, pelo critério exposto, podiam ser considerados como contendo menos de uma parte por milhão de metais comuns.

Para verificarmos, porém, uma possível influência de teores mais baixos de impurezas, e mesmo indiretamente confirmar as observações de Wichers, esses materiais sofreram ainda purificações adicionais, por lavagem com ácido nítrico e por destilação.

A lavagem com ácido, segundo uma técnica do *Bureau of Standards* é realizada em frasco comumente usado para filtrações com sucção. Uma camada de mercúrio de cerca de 2 cm de espessura é recoberta de ácido nítrico diluído (1 parte de HNO_3 e 3 de água); imergindo na camada de mercúrio, um tubo de vidro com pequenas perfurações na extremidade, adaptado a uma rolha na boca do vaso, permite a passagem de uma corrente de ar que projeta o mercúrio em gotículas no ácido. Este dispositivo é eficiente e não necessita de cuidado nenhum.

No nosso caso, o mercúrio sofreu esse tratamento cerca de 100 horas.

Terminado o tratamento com ácido, o mercúrio foi lavado no mesmo frasco com água destilada, repetidamente, até afastar completamente o ácido, após o que foi enxuto em papel filtro e coado através de pequeno orifício.

A destilação e redestilação do mercúrio com corrente de ar foi procedida em aparelho de Hulett, de vidro Pyrex, sob pressão reduzida; a fig. 4 mostra o dispositivo empregado.

Cádmio. Para os nossos estudos, dispuzemos de cádmio em bastões de duas procedências: Kahlbaum e Baker.

A análise espectrográfica de ambos esses materiais não revelou diferenças essenciais; as impurezas constatadas foram em quantidades ínfimas. Aliás, o cádmio foi por nós utilizado somente na produção do amálgama, em que entra na proporção de 10% a 12,5% e a influência dessas impurezas não seria discernível.

Amálgama de cádmio. O amálgama que constitui o anodo da pilha padrão contém ao redor de 10% de cádmio metálico.

A variação da concentração de cádmio, dentro de certos limites, é praticamente sem influência sobre a força eletromotriz do elemento: é o que mostra a fig. 5, onde está representada a f.e.m. a 20° C, da pilha de Weston, em função do teor de cádmio no amálgama. Esse gráfico está baseado nos dados da Tabela I, colhidos em *International Critical Tables* (5).

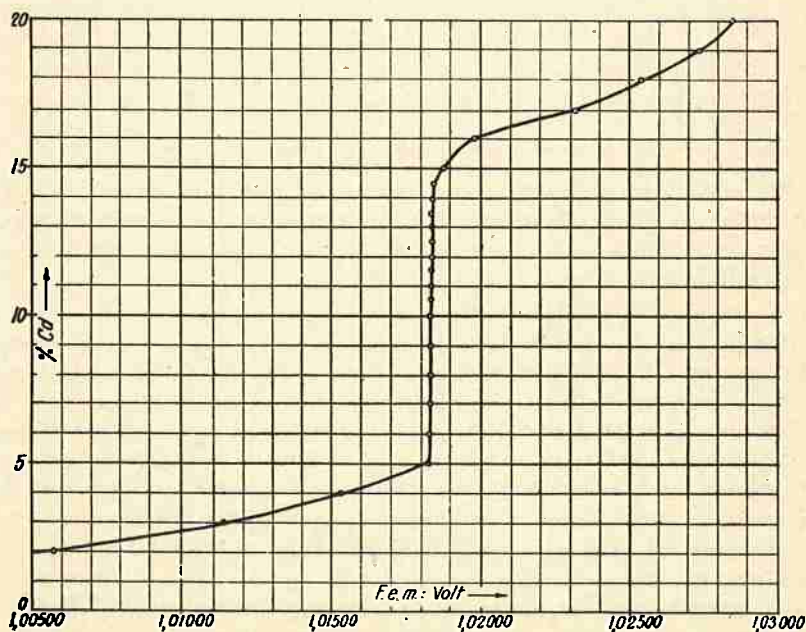


FIG. 5. Força eletromotriz do elemento de Weston em função do teor de Cd no amálgama.

TABELA I

FORÇA ELETROMOTRIZ DA PILHA DE WESTON EM FUNÇÃO DO TEOR DE CÁDMIO NO AMALGAMA E DA TEMPERATURA: A F.E.M. E' DE 1,01823 V MAIS AS CIFRAS ABAIXO (CENTESIMOS MILESIMOS.)

Tempe- ratura °C	% de Cd no amálgama:						
	6	8	10	12,5	14	14,5	15
0	35	36	36	40	{ 238 249	{ 330 457	{ 596 673
5	36	37	37	41	{ 120 123	{ 329 339	{ 537 533
10	30	30	30	34	{ 56 61	{ 205 215	{ 390 387
15	17	18	18	22	{ 47 63	{ 89 115	{ 239 214
20	-1	0	0	4	{ 13 13	{ 19 19	{ 55 55
25	-24	-23	-23	-18	{ -15 -15	{ -13 -13	{ 0 0
30	-140	-49	-49	-44	{ -42 -42	{ -41 -41	{ -31 -31

Pelos dados dessa tabela verifica-se que, acima de 14% de cádmio, às temperaturas usuais, a influência de pequenas variações no seu teor é notavelmente maior do que nas concentrações mais baixas.

Verifica-se ainda que, nas concentrações mais baixas, a influência da temperatura é também muito menos pronunciada. O que, porém, excluiu o emprego de amálgamas com elevados teores de cádmio, foi o comportamento desses eletrodos ao variar-se a temperatura; para uma determinada temperatura o potencial apresenta dois valores — um inicial e outro final, correspondentes aos indicados entre chaves na tabela: a passagem de um para outro dá-se lentamente. Os padrões originariamente utilizados, apresentavam o amálgama com 14,3% de cádmio; os valores erráticos da força eletromotriz muitas vezes encontrados, pelo motivo exposto, levaram ao emprego de teores mais baixos.

Dos trabalhos realizados por Smith (13) verificou-se que a f.e.m. do elemento de Weston é, praticamente, independente do teor de cádmio no amálgama, desde que este constitua um siste-

ma heterogêneo. O potencial de um tal sistema e sulfato de cádmio não é fixado pelas quantidades relativas das duas fases e, portanto, é independente do teor de cádmio presente. O diagrama de equilíbrio do sistema Hg:Cd (figura 6) mostra que, entre as temperaturas de 0 e 50° C, o amálgama contendo 10% de Cd satisfaz essa condição.

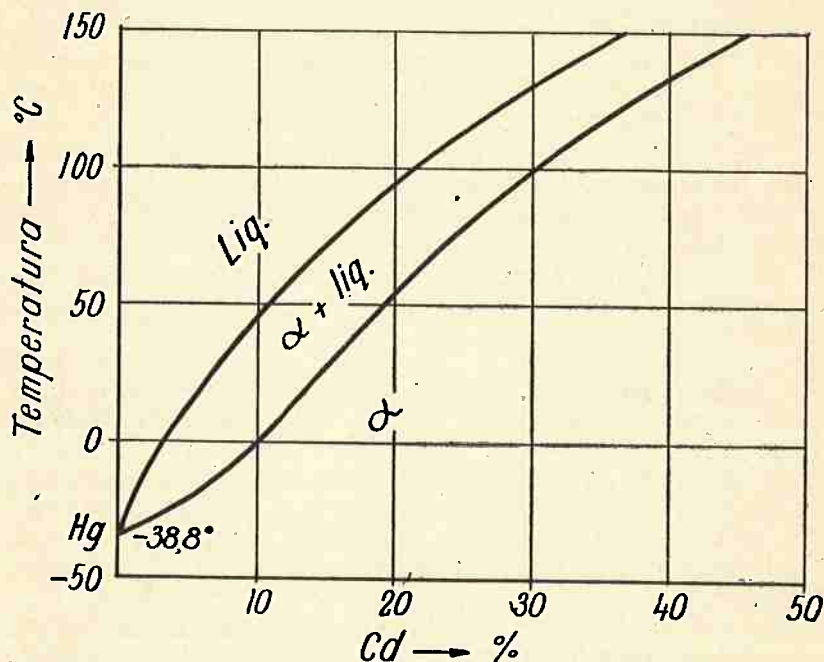


FIG. 6. Diagrama de equilíbrio do sistema Hg: Cd [LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen, vol, I, pág. 552, Berlim (1923)].

As pilhas por nós construídas no início (até a de n.º 76) apresentam o anodo com 12,5% de cádmio; nas de construção mais recente, o amálgama contém 10% de cádmio.

Na preparação do amálgama seguimos tanto o processo direto como o eletrolítico.

Segundo o primeiro, o amálgama foi obtido pela simples dissolução, a cerca de 80° C, da quantidade prefixada de cádmio, equivalente a 12,5%.

A preparação eletrolítica foi efetuada em recipiente de vidro contendo uma quantidade conhecida de mercúrio, em camada de cerca de 1 cm, recoberto de uma solução de 20% de sulfato de cádmio Kahlbaum, acidulada pelo ácido sulfúrico. O mercúrio, funcionando como catodo, foi ligado ao respectivo polo

de um acumulador por intermédio de um fio de platina, protegido na sua passagem pelo eletrólito, por um tubo de vidro. Bastões de cádmio serviam de anodo; para evitar que a lama formada no anodo (as quais contêm, possivelmente, impurezas que não entram em solução), um diafragma constituído de um cartucho de papel filtro (para extrações de Soxhlet) cercava os bastões.

A eletrólise processou-se sob a tensão de cerca de 4 volts, com corrente de 1,5 a 2 A; a sua duração foi a suficiente para assegurar a deposição de cádmio em quantidade superior à necessária para a concentração desejada.

Terminada a eletrólise, o amálgama foi lavado repetidas vezes para afastar completamente o eletrólito. Depois de seco, adicionou-se-lhe mercúrio para ajustar a concentração e, por aquecimento, foi homogeneizado.

Os amálgamas preparados foram submetidos a exame espectral, não sendo constatados vestígios de nenhum metal estranho.

Sulfato mercurioso. Dos produtos químicos que entram na formação da pilha padrão, cremos, nenhum ter sido objeto de estudos mais minuciosos do que o despolarizante, o sulfato mercurioso. Não só os diferentes processos de preparação têm merecido atenção especial; a sua provável constituição e composição, as condições de hidrólise, o tamanho dos grãos, tem sido relacionados com a reprodutibilidade e constância da força eletromotriz.

Vários processos têm sido adotados na preparação do sulfato mercurioso e, segundo se deduz dos trabalhos de Wolff e Waters (1), de Vosburgh e Eppley (6), os resultados que se obtêm são praticamente independentes do processo de preparação.

Os processos recomendados são os seguintes:

- a) Pela eletrólise;
- b) Pela ação do ácido sulfúrico sobre o mercúrio em presença de ácido nítrico diluído;
- c) Pela ação do ácido sulfúrico fumegante sobre o mercúrio;
- d) Pela reação entre ácido sulfúrico e nitrato mercurioso;
- e) Pela redução do sulfato mercúrico pelo mercúrio;
- f) Pela redução do sulfato mercúrico pelo anidrido sulfuroso; e
- g) Pela redução do sulfato mercúrico com aldeído fórmico.

Descrevemos os dois primeiros processos que seguimos neste trabalho; os demais acham-se descritos nas fontes citadas em (1), (6) e (7).

Preparação eletrolítica. Uma camada de mercúrio de cerca de 2 cm em um bequer de vidro "Pyrex" de 1 l de capacidade constitui o anodo; como eletrólito empregou-se uma solução de 20% de ácido sulfúrico puro, para análise (Baker). Como catodo serviu uma tela de platina. A corrente foi de 1,5 A o que corresponde a uma densidade de cerca de 1 A/dm². Um agitador, colocado de forma a que as pás apenas tocassem o mercúrio, varria o sulfato mercurioso formado, renovado a superfície.

A conexão do anodo com a fonte de corrente elétrica fez-se a princípio por meio de um fio de platina, protegido na sua passagem pelo ácido sulfúrico. Com o acúmulo de sulfato mercurioso no contato da platina com o mercúrio, a resistência da célula gradativamente aumentava, com uma consequente diminuição de corrente; para eliminar esse inconveniente, o fio de platina da conexão foi adaptado às pás do agitador.

A eletrólise foi procedida em sala abrigada da luz direta; nela também se efetuaram todos os tratamentos subsequentes.

Terminada a eletrólise, o excesso de mercúrio foi separado e a solução ácida, afastada por decantação, ficando em seguida em repouso sob ácido sulfúrico de 20% durante 10 dias. O sulfato mercurioso foi lavado várias vezes por decantação com água acidulada e, em seguida, com solução saturada de sulfato de cádmio, procurando-se afastar assim o produto de granulação muito fina. Lavou-se por fim com álcool etílico e éter, exgotando-se no vácuo até o material se apresentar com aspecto seco. Em todas as operações de lavagem, procurou-se trabalhar em atmosfera rica de azoto.

Preparação química. Por via química só preparámos sulfato mercurioso pela ação do ácido sulfúrico sobre o mercúrio em presença de ácido nítrico. A reação procede segundo a equação:



No nosso caso, o mercúrio em grande excesso foi atacado com 600 cm³ de H₂SO₄(1+4) contendo 20 cm³ de HNO₃, aquecendo e agitando vivamente até várias horas depois de cessar o desprendimento de vapores nitrosos. O sulfato mercurioso foi, depois de eliminado o excesso de mercúrio, lavado várias vezes com ácido sulfúrico (1+5) e por fim com solução saturada de sulfato de cádmio. Foi, em seguida, conservado sob solução saturada de sulfato de cádmio.

Sulfato de cádmio. O diagrama de equilíbrio do sistema CdSO₄:H₂O, encontrado em *Gmelins-Handbuch der anorganis-*

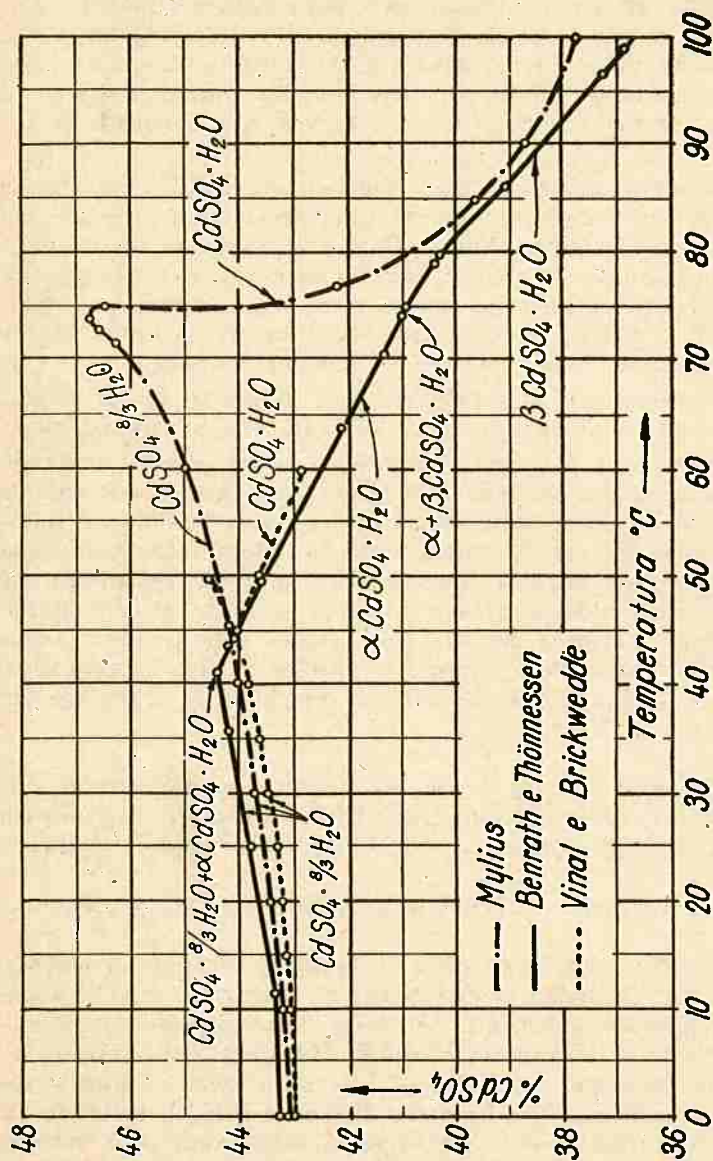


FIG. 7. Solubilidade do sulfato de cádmio, segundo vários pesquisadores.

chen Chemie (8) e reproduzido na fig. 7, se baseia nos dados de Mylius e Frank, que determinaram em 1897 a solubilidade desse sal. Esses dados, também consignados em Landolt-Börnstein (9), são os da Tabela II.

TABELA II
SOLUBILIDADE DO SULFATO DE CÁDMIO, SEGUNDO MYLIUS E FRANK

Fase sólida	Temperaturas °C	% CdSO ₄
CdSO ₄ .8/3H ₂ O	0	43,01
"	10	43,18
"	20	43,37
"	30	43,75
"	40	43,99
"	60	44,99
"	72	46,2
"	73,5	46,6
"	74,5	46,7
CdSO ₄ .H ₂ O	75	46,5
"	77	42,2
"	85	39,6
"	90	38,7
"	100	37,8

De acôrdo com êsses dados, o sulfato de cádmio apresenta um ponto de transição nas vizinhanças de 74°; a fase CdSO₄.8/3H₂O seria, portanto, suficientemente estável para permitir a utilização da pilha padrão a temperaturas acima, mesmo, das usuais.

Pela determinação da tensão de vapores dos sais hidratados sólidos, Carpenter e Jette (10) verificaram, porém, a existência de um ponto de transição a 41,5° C.

Nas tabelas de 1935 de Landolt-Börnstein (11), novos dados sôbre a solubilidade do sulfato de cádmio são indicados, baseados principalmente nos trabalhos de Benrath e Thönnessen, publicados em 1932. Segundo essas determinações, aparece uma transição a 41,5° temperatura em que, com CdSO₄.H₂O, coexiste a fase α CdSO₄.H₂O. Essa forma seria estável entre 41,5 e 74,5°; temperatura em que aparece a forma β do monohidrato. A forma α pode, todavia, formar sistemas instáveis ou metaestáveis a outras temperaturas, sendo a solubilidade sensivelmente mais

alta. A tabela III reproduz os dados sobre a solubilidade determinados por esses e outros autores.

TABELA III

SOLUBILIDADE DO SULFATO DE CADMIO, SEGUNDO BENRATH e THÖNNESSEN

Temperaturas °C	Fase sólida	% CdSO ₄
	Estável	
0	CdSO ₄ · 8/3H ₂ O	43,29
11,3	"	43,36
25	"	43,73
36	"	44,09
41,5	CdSO ₄ · 8/3H ₂ O + α CdSO ₄ · H ₂ O	44,32
50	α CdSO ₄ · H ₂ O	43,53
64	"	42,10
71	"	41,27
74,5	α CdSO ₄ · H ₂ O + β CdSO ₄ · H ₂ O	40,95
75	β CdSO ₄ · H ₂ O	40,97
79	"	40,34
80	"	40,31 (*)
86,5	"	39,08
97	"	37,23
99	"	36,85
	Metastável	
34,7	α CdSO ₄ · H ₂ O	44,93
40,5	"	44,48
80	"	45,80 (*)

(*) Estes dados são devidos a Bassett e Sanderson.

Mais recentemente Vinal e Brickwedde (12), retomando a questão, verificaram a existência de um ponto de transição em 43,4°. As solubilidades de CdSO₄ · 8/3H₂O e de CdSO₄ · H₂O determinadas por esses autores são as indicadas na Tabela IV.

As solubilidades determinadas por esses e os demais autores levam às curvas registradas na figura 7.

TABELA IV

SOLUBILIDADE DO SULFATO DE CADMIO, SEGUNDO VINAL E BRICKWEDDE (*)

Temperaturas °C	% CdSO ₄	
	Fase sólida	
	CdSO ₄ · 8/3H ₂ O	CdSO ₄ · H ₂ O
0	43,11	—
10	43,16	—
15	43,18	—
20	43,25	—
25	43,34	—
30	43,46	—
35	43,65	—
40	43,92	—
43,4	44,13	44,01
45	44,26	44,13
50	44,58	43,62
60	—	42,89

(*) Dados originais em moles de CdSO₄ por mol de água; a conversão baseou-se em CdSO₄ = 208,47 e H₂O = 18,02

Para purificação do sal e para obter-se a forma CdSO₄·8/3H₂O tem sido aconselhada a cristalização por evaporação a temperaturas inferiores a 70° C. De acordo com as conclusões de Vinal e Brickwedde, devia esperar-se no sal separado, a presença da forma CdSO₄·H₂O, o que iria influir não só na força eletromotriz do elemento mas também no coeficiente de variação de f.e.m. com a temperatura.

Com efeito, segundo esses mesmos autores, a força eletromotriz dos elementos contendo as respectivas formas do sal, a diversas temperaturas é a seguinte:

Temperaturas °C	F.e.m.: V	
	CdSO ₄ ·8/3H ₂ O	CdSO ₄ ·H ₂ O
20	1,01832	1,01300
25	810	384
30	783	468
35	751	553
40	718	638
43,4	695	695
45	682	723
50	649	808

O quadro mostra que, no elemento contendo o hidrato de $8/3\text{H}_2\text{O}$, a f. e.m. decresce com o subir da temperatura; o inverso se dá com o elemento que contém o monohidrato.

As conclusões dos autores, uma referente ao máximo de temperatura permissível para cristalizar o sal com $8/3\text{H}_2\text{O}$ e outra referente à estabilidade da forma CdSO_4 , merecem ser aqui comentadas.

Havendo uma transição para o monohidrato a $43,4^\circ$, o sulfato de cádmio cristalizado acima dessas temperaturas não poderia dar aos elementos que o contêm a f.e.m. esperada — se o monohidrato fosse estável à temperatura inferiores a $43,4^\circ$.

Essa estabilidade a temperaturas comuns parece não ser fácil constatar. Para a obtenção do $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ Mylius e Funk recomendaram partir do monohidrato em presença da água. Os dados sobre a solubilidade do sal, obtidos por diversos autores, parecem indicar a possibilidade da coexistência das duas formas abaixo de 70°C . Nesse caso, a simples presença da fase com $8/3\text{H}_2\text{O}$, seria já suficiente para assegurar a reprodução do elemento normal. Com efeito, uma de nossas séries de pilhas recebeu, na construção, cristais de $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ misturados com cristais de sal obtido por cristalização acima de 70°C . A f.e.m. dessas pilhas, medida 45 dias após sua conclusão, não mostrou valores anormais e não apresentou modificações, decorridos alguns meses da sua construção.

Preparação do sulfato de cádmio. Vários métodos de preparação do sulfato de cádmio tem sido seguidos por diversos pesquisadores interessados na construção de elementos padrões:

- a) Solução do metal em ácido sulfúrico;
- b) Solução do metal em ácido nítrico e conversão em sulfato pela ação do ácido sulfúrico; e
- c) Por via eletrolítica.

Todos os produtos assim obtidos são, em seguida, submetidos a recristalização para purificação final.

A grande maioria, porém, tem recorrido aos sais já preparados, purificando-os pela cristalização simples ou repetida.

Nos nossos trabalhos, usámos em certas pilhas sulfato de cádmio para análise de Kahlbaum e de Baker; em outras usámos o produto de Kahlbaum recristalizados duas vezes.

As recristalizações foram obtidas pela dissolução do sal em água bidestilada, obtendo uma solução saturada a frio e evaporada lentamente abaixo de 40° C.

Eletrólito. O eletrólito normal e neutro de sulfato de cádmio foi obtido por saturação a frio, pelo contato prolongado de cristais pulverizados, e em grande excesso, com água redestilada.

O eletrólito ácido (contendo 0,01 M de H_2SO_4), foi obtido pela adição da quantidade necessária de ácido ao eletrólito normal.

Foi também empregado um eletrólito saturado de sulfato mercurioso. Além disso, em alguns elementos foram empregadas como eletrólito, as águas mães da cristalização do sulfato de cádmio.

REFERÊNCIAS:

- (1) F.A. WOLFF e C.E. WATERS — Clark and Weston standard cells, *Bull. Bur. Standards*, 4, 1 (1907-8).
- (2) OSTWALD-LUTHER — *Misure fisico-chimiche*, pág. 157, Milão (1930).
- (3) EDWARD WICHES — Pure mercury, *Ind. Eng. Chem., News Ed.*, 20, 1111 (1942).
- (4) A. ISAACS — Dental amalgams, *J. Am. Dental Assoc.*, 19, 54 (1942).
- (5) *International Critical Tables*, vol. VI, pág. 313, Nova York (1929).
- (6) WARREN C. VOSBURG e MARION EPPLEY — The effect of various preparations of mercurous sulfate on the electromotive force and hysteresis of Weston standard cells, *J. Am. Chem. Soc.* 46, 104 (1924).
- (7) WARREN C. VOSBURG e MARION EPPLEY — The temperature coefficient of unsaturated Weston cells, *J. Am. Chem. Soc.* 45, 2268 (1923).
- (8) *Gmelins-Handbuch der anorganischen Chemie*, System Nummer, 33, Cadmium, pág. 122, 8a. Ed., Lipsia (1925).
- (9) LANDOLT-BÜRNSTEIN — *Physikalisch-chemische Tabellen*, vol. I, pt. 1, pág. 492, Berlim (1923).

- (10) CLIFFORD D. CARPENTER e ERIC J. JETTE — The vapor pressure of certain hydrated metal sulfates, *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 578 (1923).
 - (11) LANDOLT-BÖRNSTEIN — *Physikalisch-chemische Tabellen*, vol. I, 3.º suplemento, pt. I, pág. 492, Berlim (1935).
 - (12) GEORGE W. VINAL e LANGHORNE H. BRICKWEDDE — Metastability of cadmium sulfate and its effect on electromotive force of saturated standard cells, *J. Research Natl. Bur. Standards*, 26, 455 (1941).
 - (13) RICHARD GLAZEBROOK — *A Dictionary of Applied Physics*, vol. II, pág. 264, Londres (1922).
-

IV

CONSTÂNCIA DA FORÇA ELETROMOTRIZ DA PILHA NORMAL DE WESTON

Tivemos ocasião de referirmo-nos em outro capítulo aos resultados da intercomparação dos padrões de força eletromotriz efetuada pelas quatro principais instituições mundiais de padrões elétricos. Assinalámos o fato de utilizarem, como referências primárias, o *Bureau of Standards* e o *Physicalisch-Technische Reichsanstalt*, um grande número de pilhas que, em 1910, serviram para fixar o valor da força eletromotriz da pilha de Weston. Tais pilhas, em 1931 (ano em que foi publicado o relatório de que nos valem), já contavam com mais de 25 anos desde a sua construção: os valores obtidos na comparação atestam a constância da força eletromotriz no decorrer desse tempo.

Dos dados por nós registrados, podemos também colher alguma informação sobre o comportamento da pilha padrão, pela apreciação da média da força eletromotriz de uma série de pilhas (a de ns. 51 a 55), por nós construída em 1932:

Abril de 1933	1,01837
Setembro de 1933	1,01838
Junho de 1937	1,01834
Janeiro de 1944	1,01835

No período de 10 anos a variação extrema da média da força eletromotriz desas série não atingiu, pois, 4 partes em 100.000. Releva notar que, no nosso caso, esses resultados foram conseguidos apesar da impossibilidade em que nos achávamos de dar a essas pilhas o tratamento e conservação devidos a padrões de medida.

Alguns autores têm dado importância ao "envelhecimento" das pilhas, fenômeno ao qual atribuem uma diminuição da f.e.m. com o decorrer do tempo e para o qual procuram fixar uma lei ou equação. É possível que exista um decréscimo da f.e.m. obedecendo a alguma determinada lei; parece-nos, porém, que outros

fatores mais importantes no comportamento das pilhas precisam ser mais amplamente conhecidos, antes que possamos estabelecer com segurança uma lei de envelhecimento.

Assim, por exemplo, as pilhas contendo eletrólitos ácidos são julgadas mais constantes do que as pilhas que contêm eletrólito neutro.

O *Bureau of Standards* conserva como padrões primários, pilhas com eletrólito neutro, e não emprega nenhum fator de correção de "envelhecimento". Na comparação dos padrões desse Laboratório — cujas pilhas padrões contam dezenas de anos — com os do *National Physical Laboratory*, a diferença encontrada foi da ordem de algumas partes por milhão. No entretanto, o padrão de f.e.m. do laboratório inglês é fixado, como dissemos, pela comparação de pilhas novas com as fabricadas nos anos anteriores.

Em 1932 foi construído no *Bureau of Standards* (1) um grupo de pilhas com eletrólito ácido (H_2SO_4 -0,05 M). Durante mais de 2 anos a média da f.e.m. do grupo, embora subisse de 8 microvolts inicialmente, manteve-se constante, não havendo entre os vários componentes do grupo diferenças superiores a 2 microvolts.

A relação da f.e.m. dessas pilhas de eletrólito ácido para as pilhas padrões de referência (eletrólito neutro, de 22 a 29 anos de idade), variou de menos de 5 partes em 10 milhões.

Os exemplos acima citados, mostram que o elemento normal de Weston, neutro, apresenta características suficientes para padrão e que não há motivos para recorrer ao eletrólito ácido ou à correções de "envelhecimento", afim de assegurar a constância do valor da unidade de força eletromotriz.

A pilha com eletrólito ácido

Deve-se a Hulett e Smith (1908) a observação de que as pilhas de Weston contendo o eletrólito ácido são sensivelmente mais constantes do que as pilhas contendo o eletrólito neutro. Obata (1920) verificou, por sua vez que existe entre a f.e.m. da pilha de Weston e a concentração de ácido no eletrólito uma relação linear expressa por

$$\Delta E = -1,71 (M-M')$$

onde ΔE é a diferença de f.e.m., em microvolt, de um elemento contendo M milimol/l e a de um elemento contendo M' milimol/l de ácido sulfúrico. Esta relação foi verificada experimentalmente por Vosburgh (2) cujos dados foram aproveitados na Tabela V onde se podem comparar os valores observados (em pilhas de 6 a 20 meses de idade) com os calculados.

TABELA V

FORÇAS ELETROMOTRIZES DE ELEMENTOS COM ELETRÓLITO ÁCIDO,
OBSERVADAS E CALCULADAS PELA FORMULA DE OBATA

H ₂ SO ₄ Concentração em milimol por litro	Força eletromotriz a 20° C	
	Observada	Calculada
—	1,018283	1,018294
—	1,018291	1,018294
1,9	1,018287	1,018291
3,8	1,018286	1,018287
11	1,018275 (*)	(1,018275)
11	1,018272	1,018275
21	1,018269	1,018258
35	1,018239	1,018234
48	1,018210	1,018212
64	1,018192	1,018184
78	1,018164	1,018160

(*) As f.e.m. calculadas baseiam-se nesta observação.

A fig. 8 ilustra essa comparação; os pontos indicados correspondem aos valores observados, e a reta à equação citada.

Segundo Smith (4), a relação entre a f.e.m. e a acidês, para concentrações entre 0,05 e 2,0 molar, é expressa pela seguinte fórmula:

$$y = - (0,0006 x + 0,00005 x^2)$$

onde y exprime, em volt, a variação da f.e.m. para uma concentração de H₂SO₄ de x equivalente por litro.

Os resultados obtidos pelo emprego desta fórmula diferem apreciavelmente dos obtidos com a fórmula de Obata assim como dos dados experimentais de Vosburgh, constantes da tabela aci-

ma. A comparação desses resultados pode ser apreciada no quadro seguinte:

H ₂ SO ₄ por litro	Mol	Fôrça eletromotriz a 20° C.		
		Observada	Obata	Smith
0,0196	0,048	1,018210	1,018212	1,018236
0,1288	0,064	1,018192	1,018184	1,018217
0,156	0,078	1,018164	1,018160	1,018199

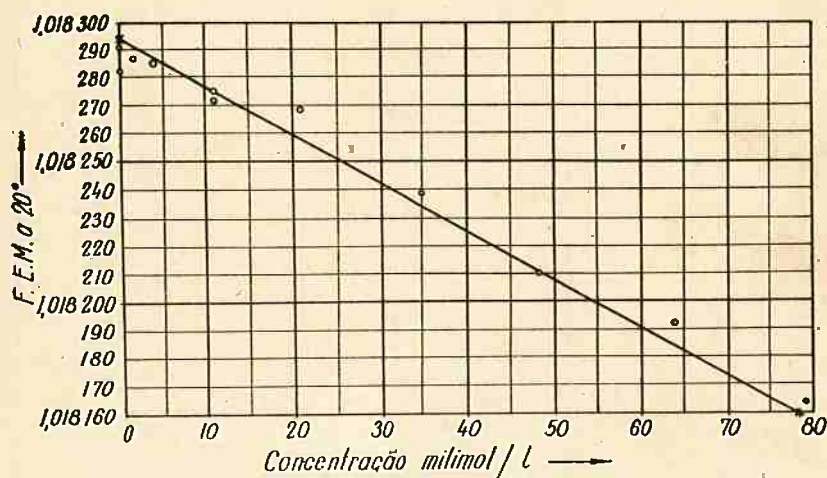


FIG. 8. Relação entre a força eletromotriz e a acidês do eletrólito.

Essas difireças podem ser explicadas se se considera que as pilhas com eletrólitos ácidos são de mais difícil reprodução (mesmo porque a presença do ácido corresponde a mais uma variável introduzida no sistema), além do fato de que a constância da f.e.m. só ser atingida após algum tempo, como mostram os dados seguintes, citados em (3)

H ₂ SO ₄ por litro	Fôrça eletromotriz a 20° C.	
	8 dias após a construção	8 meses após a construção
0,402	1,01825	1,01794
0,402	1,01818	1,01795
0,756	1,01782	1,01762
0,756	1,01738	1,01763

A aparente vantagem de constância das pilhas com eletrólito ácido é contrabalançada pelo fato de grande maioria delas, alguns

anos após a sua construção, começa a apresentar irregularidades que as tornam inúteis (5).

O "envelhecimento" das pilhas

A pilha normal de Weston contendo eletrólito neutro atribue-se o fenômeno de "envelhecimento", isto é, um decréscimo da força eletromotriz com o decorrer do tempo. Para exprimir esse envelhecimento, foi proposta a seguinte fórmula, aplicável a um grupo de pilhas que apresentam os mesmos característicos de construção (5):

$$E = E_0 + [A - 39,4 \log (M + \tau)]$$

Nessa fórmula, E é a força eletromotriz média do grupo M meses após a construção, e E_0 é a força eletromotriz inicial, A e τ sendo constantes. A Tabela VI, elucida a aplicação dessa fórmula.

A aplicação desta fórmula à análise da variação da força eletromotriz com o tempo, envolve o conhecimento das constantes A e τ , que dependem do tipo e da construção da pilha. Para esse fim se torna necessário comparar, de tempos a tempos, algumas das pilhas do grupo com padrões de que sejam conhecidos os característicos de envelhecimento.

TABELA VI

VALORES DE $E-E_0$, EM MICROVOLT, DE PILHAS COM DIVERSAS IDADES E COM DIVERSOS VALORES DA CONSTATANTE τ .

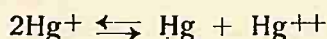
τ	0	2 mêses	6 mêses	1 ano	2 anos	5 anos	10 anos	20 anos
0,5	34,2	4,9	2,6	1,4	0,70	0,28	0,14	0,07
0,75	22,8	4,6	2,5	1,3	0,69	0,28	0,14	0,07
1,0	17,1	4,3	2,4	1,3	0,68	0,28	0,14	0,07
5,0	3,4	2,1	1,6	1,0	0,59	0,26	0,14	0,07
10,0	1,7	1,3	1,1	0,78	0,56	0,24	0,14	0,07
15,0	1,1	0,95	0,81	0,63	0,44	0,23	0,13	0,07
20,0	0,85	0,74	0,66	0,53	0,39	0,21	0,12	0,07
25,0	0,68	0,61	0,55	0,46	0,35	0,20	0,12	0,06

Pela tabela acima verificamos que a correção máxima, de 34 microvolts, só tem significação quando se procura conhecer a força eletromotriz com uma aproximação maior do que uma parte em 100.000. As correções indicadas, em geral, afetam a força eletromotriz de quantidades tão pequenas que, com os conheci-

mentos atuais sobre as várias causas que influem na constância e reprodutibilidade da pilha padrão, dificilmente podem ser consideradas como de aplicação justificável.

Efeito da temperatura. Como veremos adiante, a f.e.m. da pilha padrão altera-se de cerca de 40 microvolts, por grau centígrado. Quando uma pilha sofre mudança de temperatura, o valor da força eletromotriz respectiva pode não ser obtido senão após um lapso de tempo mais ou menos longo. Essa falta de concorrência entre os dois fenômenos — em geral, mais notável quando se abaixa a temperatura — constitui a histerese.

E' ao despolarizante que tem sido principalmente atribuída a causa da histerese. Segundo Vosburgh (6), a histerese observada quando se abaixa a temperatura seria consequência de um excesso de ions mercúricos no eletrólito: isso porque o sistema que constitui o despolarizante:



atingiria o equilíbrio mais rapidamente quando se eleva do que quando se abaixa a temperatura. Niederhauser e Hulett (7), porém, atribuem a histerese à formação, pelo resfriamento, de soluções supersaturadas: a histerese seria devida tanto à influência do sulfato de cádmio como a do sulfato mercurioso e, consequentemente, teria origem quer no anodo, quer no catodo, ou em ambos.

Os resultados destes dois autores mostram que quanto menores são os cristais de sulfato de cádmio e de sulfato mercurioso tanto menos pronunciada é a histerese.

Tal conclusão confirma a observação de Wolff (8) que relacionou a histerese de pilhas utilizadas na dedução da fórmula de temperatura da pilha de Weston, à presença de cristais grandes de sulfato mercurioso.

Wolff observou, também, que as pilhas que apresentam força eletromotriz inicial elevada são mais suscetíveis de apresentarem histerese apreciável. Segundo Niederhauser e Hulett essa força eletromotriz elevada é já uma consequência da histerese motivada pelo aquecimento da pilha durante a sua construção.

Alguns autores atribuem às pilhas que contêm eletrólito ácido, menor histerese. A influência do ácido seria difícil de se conciliar com a explicação dada à histerese por Niederhauser e Hulett, desde que a presença de ácido parece não exercer nenhum papel, quanto à supersaturação. E' preciso, porém, não perder de vista que o sulfato mercurioso é muito menos solúvel em soluções de sulfato de cádmio que contenham ácido sulfúrico, como mostra a curva de solubilidade (fig. 9) construída com os dados de determinações por nós efetuadas.

Parece, todavia, que a influência do ácido na histérese deve ser levada mais a conta de observações limitadas sôbre o assunto, pois se a sua presença pudesse ser considerada como decisiva em evitar a histérese, era de esperar-se que todas as pilhas com eletrólito neutro apresentassem histérese apreciável — e tal não se dá.

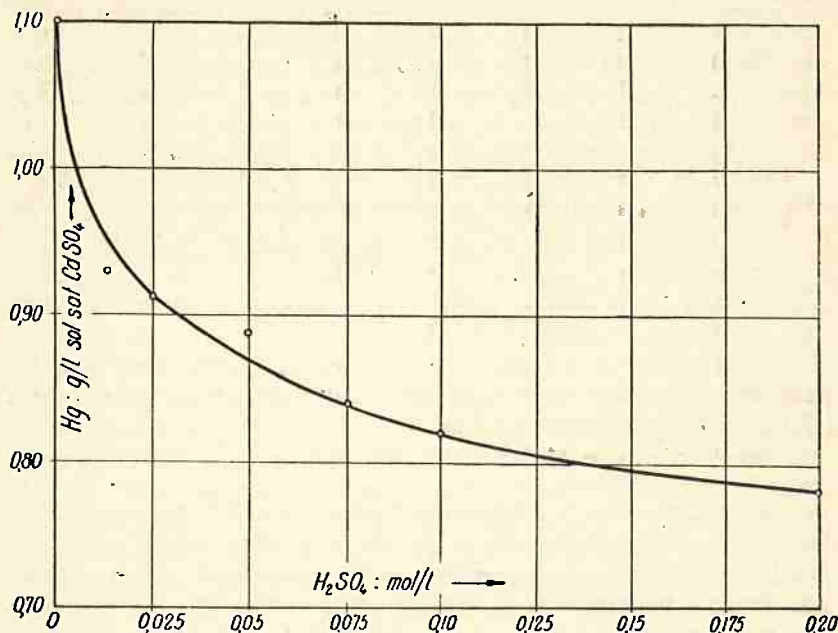


FIG. 9. Solubilidade do sulfato mercuroso em soluções saturadas de sulfato de cádmio em função da acidez.

Vosburgh e Elmore, em trabalho posterior (9), julgam a explicação da histérese pela supersaturação, preferível à de Vosburgh, acenada atrás, e introduzem também a influência de impurezas adsorvidas na superfície dos cristais como retardadoras da cristalização. Nas suas investigações verificaram ainda que as pilhas contendo sulfato de cádmio básico parecem apresentar histérese menos apreciável do que as pilhas com eletrólito neutro.

Histérese de outra origem, qual a devida às modificações na constituição do amálgama quando a pilha é submetida a temperaturas acima de $50^\circ C$, não tem significação prática; temperaturas dessa ordem não são normalmente adotadas.

Polarização

A passagem de corrente de intensidades relativamente altas através da pilha padrão acarreta, em geral, um desequilíbrio no sistema e afeta de forma mais ou menos pronunciada a força ele-

tromotriz. Esse efeito, a polarização da pilha, pôde prolongar-se durante um tempo variável e assim afetar a f.e.m. normal.

As primeiras medidas para avaliar o efeito da polarização sobre a f.e.m. da pilha de Weston foram efetuadas por Smith (4); suas experiências foram realizadas pondo as pilhas em curto circuito durante 1 e 5 minutos, 5 horas e 5 dias. As células postas em curto circuito durante 1 minuto, readquiriram em 1 minuto a sua força eletromotriz inicial, dentro de 1 parte em 10.000; para que a f.e.m. readquirisse o seu valor dentro de 1 parte em 100.000, decorreram 40 minutos. As pilhas mantidas em curto circuito durante 5 minutos, apresentavam-se 1 milivolt abaixo da normal após 1 minuto da abertura do circuito; após 2 minutos, era 0,5 mV abaixo da normal e após 5 minutos, diferia de 0,2 mV.

As pilhas mantidas em curto circuito durante 5 horas, 1 minuto após aberto o circuito, apresentavam a f.e.m. de 0,1 V; após 5 minutos a f.e.m. atingiu 0,9 V e, 5 horas depois, diferia da normal de apenas 2 partes em 10.000.

Pelo que se deduz desses dados, parece, que o curto circuito accidental das pilhas de Weston durante um período breve não deve afetar notavelmente a sua f.e.m.

Niederhauser e Hulett (10) efetuaram um minucioso estudo da polarização da pilha padrão, do qual resulta que a intensidade de polarização é aproximadamente proporcional à intensidade da corrente e que a reconstituição do equilíbrio no sistema é bastante satisfatório, uma vez que a passagem da corrente não se processou por espaço de tempo muito longo. Por outro lado, constataram que a passagem de uma corrente em sentido inverso produz uma polarização mais severa e mais prolongada.

Efeito de impurezas

Já citamos as observações de Niederhauser e Hulett sobre a influência de impurezas na histérese das pilhas.

Sobre a influência específica de certas impurezas sobre a irregularidade de f.e.m., não há dados na literatura. Alguns autores consideraram como nociva a presença de zinco, que pode às vezes, acompanhar o cádmio e seus sais.

Certas irregularidades das pilhas de Weston foram atribuídas por Vinal e Howard (11) a contaminações introduzidas pelo vidro que constitui o recipiente da pilha. Segundo esses autores, o vidro pode afetar a constância da f.e.m. quando é apreciavelmente solúvel no eletrólito. Das observações feitas em pilhas contendo vidro pulverizado no eletrólito (neutro), resultou uma diminuição da f.e.m. que, após 5 meses, atingiu até 50 milivolts. É interessante observar-se que, nesse lapso de tempo, o comportamento das pilhas contendo pó de vidro "Pyrex" não foi muito

superior ao das que continham vidro mole. Não resta dúvida que o efeito nessas condições é exagerado; outras observações, porém, realizadas num período mais longo, em pilhas que apenas se diferenciavam quanto ao vidro, mostraram que, após 28 meses, as com vidro de chumbo tinham decrescido 178 microvolts enquanto que nas de vidro de alta qualidade, a variação não superou 13 microvolts.

No caso de pilhas contendo eletrólito ácido, a influência do vidro pulverizado foi, como era de esperar-se, muito menos pronunciada, não chegando a variação de f.e.m. a 10 microvolts em 6 meses; nos casos em que foi adicionado vidro de solda, a variação atingiu de 85 a 109 microvolts.

O efeito da adição de outras substâncias na f.e.m. foi também estudado pelos mesmos autores. As pilhas para essas observações foram especialmente construídas, adicionando-se à pasta des-polarizante cerca de 0,5 g de compostos cuja possibilidade de contaminar o sistema mais é de se receiar.

As quantidades empregadas evidentemente são de muito superior às que acidentalmente poderiam ocorrer; o efeito exagerado obtido, porém, torna mais aparente a ação nociva de determinadas substâncias, como se pode ver dos resultados da Tabela VII, retirados do trabalho citado (11).

TABELA VII

INFLUENCIA DA PRESENÇA DE CERTOS COMPOSTOS QUÍMICOS NA FORÇA ELETROMOTRIZ DA PILHA DE WESTON, APÓS 7 SEMANAS

Substância adicionada	Diferenças em microvolts em relação à f.e.m. normal de pilhas testemunhas	
	Eletrolito neutro	Eletrolito ácido
Óxido de cádmio	+5	+686
"	-215	+796
Óxido de chumbo	-20.761	+886
"	-18.973	+1.313
Sulfato de alumínio	-27	-22
"	-40	-24
Sulfato de cálcio	+64	+8
"	+85	-9
Sulfato de sódio	-180	-124
"	-283	-91
Sulfato de magnésio	-300.000	-41
"	-87	-47
Ácido bórico	-34	-140
"	-134	-82

Segundo os dados daqueles experimentadores, em alguns casos a f.e.m. inicialmente elevada, decresceu com o tempo, para atingir os valores indicados; em outros casos, em geral nos de valores altos, a f.e.m., inicialmente também elevada, continuou subindo para atingir os valores da tabela acima.

A presença de não-eletrólitos parece ser menos nociva, conforme se deduz dos seguintes resultados de Vosburgh e Elmore (9) que exprimem o excesso de f.e.m. sobre 1,01823, a 20° C, produzido por várias adições:

Substância	Microvolts
Aldeído fórmico	50
" "	10
Cortiça	140
"	80
Urea	70
Gelatina	70

Algumas pilhas por nós construídas em 1933, foram fechadas com rolhas. A variação da f.e.m. desses elementos, foi notável, conforme se vê no quadro seguinte:

Pilha	F.e.m. a 20°C	
	Junho 1937	Janeiro 1945
61	1,01833	1,01889
62	834	858
63	833	864
64	832	835
65	852	854

E' interessante observar-se que uma das pilhas têm mantido a sua f.e.m. constante, enquanto que outra, a de n.º 65, quatro anos após a construção, já apresentava valor bem acima das demais. Deve-se, porém, assinalar que estas pilhas apresentam também resistência interna bem acima da normal e que o elemento de n.º 64 é o de menor resistência interna.

Vosburgh e Elmore (9) prepararam pilhas com a adição do sulfato de cádmio básico.

A presença deste sal na pilha de Weston é plausível. Pequenas quantidades podem originar-se por ocasião da fusão do vidro para o fechamento das pilhas: da presença do sulfato de cádmio nas paredes, resultaria um sal básico pela temperatura elevada a que é submetido o vidro.

Os autores, aliás, consideram benéfica a presença do sulfato básico, visto que a série por eles construídas, além de mais constante do que as contendo eletrólito neutro, era mais homogênea; entre as diversas unidades não foram notadas diferenças de f.e.m. superiores a 10 microvolts.

O efeito do oxigênio

A presença do oxigênio no despolarizante da pilha padrão têm sido objeto de várias investigações e muita controversia.

O que resulta dos trabalhos realizados por vários investigadores, é que pilhas de grande constância têm sido construídas sem se dar maior atenção à exclusão do oxigênio. Apesar disso, outros autores admitem a possibilidade de bons resultados somente nos casos em que precauções especiais são tomadas para eliminar o oxigênio e evitar a oxidação do sulfato mercurioso. Sobre o assunto voltaremos a falar no capítulo seguinte.

Efeito do manuseio e transporte

A pilha de Weston, na sua construção habitual, pode ser considerada como perfeitamente transportável, uma vez que se observe um mínimo de cuidado. Atesta essa propriedade a frequente troca de pilhas que se efetua entre os principais laboratórios, com o fim de comparar esses padrões.

O crescimento dos cristais de sulfato de cádmio e a sua aglutinação dá formação a um septo que contribue para evitar perturbações nos eletrodos. A presença dessa camada faz que uma pilha eventualmente colocada em posição horizontal, não venha a sofrer alterações sérias; se essa camada não é bastante firme, porém, um descuido desses pode causar uma alteração que afeta notavelmente a f.e.m.

No transporte das três das nossas pilhas aos Estados Unidos foram elas, por duas vezes, acidentalmente conservadas por tempo mais ou menos longo, horizontalmente. Duas não sofreram alteração aparente; uma delas, porém, (a de n.º 123) apresentou um aumento da f.e.m. de 0,5 mV, aumento esse que após 2 meses ainda se mantinha.

A explicação encontrada para a permanência dessa alteração seria a de que o deslocamento do mercúrio e da massa despolarizante tenha causado um novo arranjo ao redor do terminal da platina, possivelmente não perfeitamente amalgamado. A simples presença de sulfato mercurioso no eletrólito parece, contudo, não exercer nenhum efeito; eletrólito saturado com Hg_2SO_4 tem sido mesmo aconselhado (12) como fator de reprodutibilidade do valor da f.e.m.

Uma outra causa que pode contribuir para alterar a f.e.m. da pilha de Weston é a exposição a temperatura elevadas, durante longo tempo, de que poderia resultar a formação de monohidrato de sulfato de cádmio. Alguns autores julgam que temperaturas acima de 40° C já afetariam a f.e.m. normal. Sobre a possibilidade da ocorrência desse sal e sobre a sua influência na força eletromotriz, já nos referimos atrás.

REFERÊNCIAS:

- (1) G. W. VINAL, D. N. GRAIG e L. H. BRICKWEDDE — Standards of electromotive force, *Trans. Electrochem. Soc.*, 68, 139 (1935).
- (2) WARREN C. VOSBURG — Condition affecting the reproducibility and constancy of Weston standard cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 1255 (1925).
- (3) *International Critical Tables*, vol. VI, pág. 313, Nova York (1929).
- (4) RICHARD GLAZEBROOK — *A Dictionary of Applied Physics*, vol. II, pág. 268, Londres (1922).
- (5) A. NORMAN SHAW e H. E. REILLEY, The maintenance of a standard of electromotive force: Notes on standard Weston cells, *Can. J. Research*, 3, 473 (1930).
- (6) W. C. VOSBURGH — The electrode equilibrium in the Weston standard cell, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 78 (1927).
- (7) WENDELL S. NIEDERHAUSER e GEORGE A. HULETT — Hysteresis in standard cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 2345 (1929).
- (8) F. A. VOLFF — The temperature formula of the Weston standard cell, *Bull. Bur. Standards*, 5, 309 (1908-9).
- (9) WARREN C. VOSBURGH e KELLY L. ELMORE — Hysteresis in the Weston standard cell, *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 2819 (1931).
- (10) WENDELL S. NIEDERHAUSER e GEORGE A. HULETT — Polarization in standard cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 2327 (1929).
- (11) G. W. VINAL e M. LANGHORNE HOWARD — Effect of glass containers on the electromotive force of Weston normal cells, *J. Research Natl. Bur. Standards*, 11, 255 (1933).
- (12) W. C. GARDINER e G. A. HULETT — Hydrolysis of mercurous sulfate by cadmium sulfate solution in the Weston normal cell, *Trans. Electrochem. Soc.*, 56, 111 (1929).

V

REPRODUTIBILIDADE DA PILHA NORMAL DE WESTON

Já dissemos que, por convenção estabelecida, a pilha de Weston constitui o padrão de força eletromotriz. Como padrão, dela deveria esperar-se não só uma constância elevada dessa característica no tempo, como também a sua reprodutibilidade: isto é, possibilidade de construir-se, em lugares e tempos diferentes, elementos que assegurassem essa f.e.m. de referência com uma certeza de ordem mais elevada do que a que tem sido possível obter.

A precisão com que se pode contar, atualmente, não vai além de uma parte em 100.000, quando pela singeleza e pela aparente definição dos constituintes do sistema, acreditar-se-ia poder contar com uma aproximação maior.

De fato, o elemento voltáico que constitui a pilha normal de Weston

+ Hg(1) | Hg₂SO₄(s) | CdSO₄.aq | CdSO₄.8/3H₂O(s) | Cd (amálgama) -

é formado de substâncias definidas, de fácil duplicação e de pureza assegurável. Era de esperar-se, portanto, uma reprodutibilidade da força eletromotriz com um alto grau de precisão.

Essa reprodutibilidade, entretanto, é relativa: é o que vimos nas comparações de padrões internacionais atrás consignadas. Sempre que se constroem um grupo de pilhas, verifica-se que a concordância das f.e.m. entre os seus elementos chega facilmente a atingir menos de 1 parte em 100.000. Verifica-se, por outro lado, que a média da série quando comparada com a de outras séries ou com a de pilhas de outras origens, todas construídas com elevado cuidado e atenção — nem sempre apresentam concordâncias da mesma ordem.

Por isso, grande parte dos trabalhos sobre a pilha de Weston, têm sido dedicada a pesquisa das causas que podem influir na reprodutibilidade do valor da f.e.m. com um grau maior de aproximação. Esses trabalhos têm girado principalmente em torno do despolarizante, do sulfato mercurioso e das causas que possivelmente lhe alteram a função; estudos dos outros compo-

nentes da pilha, embora em menor escala, têm sido realizados no mesmo sentido: têm-se referido ao sulfato de cádmio, a reação do eletrólito, à presença de substâncias estranhas e à presença de óxido de deutério.

Sulfato mercurioso

Wolff e Waters (1), no seu clássico trabalho, utilizaram sulfato mercurioso obtido segundo vários processos; concluíram que uniformidade de força eletromotriz pode ser obtida qualquer que seja o método de preparação do sal.

O tamanho dos grãos, porém, tem sido objeto de opiniões divergentes quanto à sua influência sobre a f.e.m. As modificações que pode sofrer o sulfato mercurioso pela hidrólise e pela formação de sulfato básico de mercúrio têm também sido estudadas, tendo sempre em vista a constância e a reprodutibilidade da pilha de Weston.

Tamanho dos grãos. Steinwehr (1906) procurou demonstrar que se o sulfato mercurioso é finamente dividido, a f.e.m. deveria ser anormalmente elevada. Hulett (1908) julgou que o tamanho do grão de sulfato mercurioso não deveria ser tomado em consideração, mas que seria preferível o emprego de grãos pequenos.

Vosburgh e Eppley (2) estudaram o efeito do tamanho dos grãos de sulfato mercurioso sobre a força eletromotriz, em pilhas contendo eletrólito ácido (0,03 N) cuja força eletromotriz normal deveria ser 1,018278. Os resultados encontrados por esses autores são os seguintes:

Tamanho dos grãos, μ	F.e.m. a 20°C
< 240	1,018278
30 a 360	1,018276
5 a 110	1,018288
5 a 70	1,018290
3 a 18	1,018320
5	1,018324
3	1,018370

As pilhas utilizadas nessas medidas foram mantidas em observação durante 12 meses; após 3 meses, as f.e.m. não se diferenciavam das indicadas acima senão de poucos microvolts. Vosburgh, entretanto, em outro trabalho (3), atribue forças eletromotrizas elevadas à presença de cristais grandes de sulfato mercurioso.

Doutro lado, essa divergência de opiniões quanto ao tamanho dos grãos do despolarizante é atribuída por Summers e Gardiner (4) — não propriamente ao tamanho, mas sim à forma amorfa e irregular dos grãos, o que dificultaria uma lavagem perfeita do material. Esses autores dão pormenores para a obtenção de sulfato mercurioso cristalino, sob forma de cristais perfeitos; concluem, todavia, que o emprego de cristais grandes não é aconselhável. Os cristais grandes dariam origem a uma f.e.m. inicial elevada e a uma subsequente queda contínua do seu valor.

A hidrólise do sulfato mercurioso. A grande maioria das irregularidades que se verifica no valor da força eletromotriz da pilha de Weston têm sido atribuída à hidrólise do sulfato mercurioso, com formação do sulfato básico, $\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{Hg}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Esta hidrólise se processaria nas soluções saturadas de sulfato de cádmio de acidês inferior a 0,08 molar, e chamou a atenção dos investigadores, desde que Hulett (1906) concluiu que no catodo da pilha de Weston prevaleceria um equilíbrio metastável. Nos seus estudos, Hulett empregou eletrodos rotativos e procurou levar o sistema a equilíbrio, verificando que a f.e.m. atingia o valor de 1,02 V; suprimida a rotação, a f.e.m. caía abaixo do valor normal e não se mantinha constante. Repetiu as experiências com eletrólitos de diferentes teores de ácido; após atingir uma constância de f.e.m. determinava êle, no eletrólito, a acidês e o mercúrio; verificou que, com o crescer da acidês, diminuía a concentração até um mínimo correspondente à concentração de 0,08 molar. Para explicar êsse comportamento, admitiu que, à medida que o sulfato mercurioso se dissolvia, hidrolisava-se, produzindo ácido sulfúrico e um sal básico; atingida a saturação, depositava-se na concentração de equilíbrio. A maior concentração do ião mercurioso, causada pela presença do sal básico e do normal, causariam a elevação do potencial do eletrodo mercúrio-solução.

A queda de potencial, uma vez cessada a rotação, é ainda explicada pelo autor, como devida ao aumento de hidrólise na superfície do mercúrio, sendo então a concentração do ião mercurioso devida ao sal básico, menos solúvel. Wolff e Waters (5), entretanto, repetindo as experiências com eletrodo rotativo não confirmaram os resultados de Hulett e Smith (6); julgam que a hidrólise do sulfato mercurioso é impossível em concentrações de ácido superiores a 0,0023 N.

Eppley (7) procura conciliar as duas tendências com a presença de uma terceira forma de sulfato e explicar que o sistema sulfato mercurioso : sulfato de cádmio não se comporta identicamente em presença ou não de mercúrio. A sua presença na pasta

de sulfato mercurioso, segundo Elliott e Hulett (8), seria elevar a f.e.m.

Uma solução de sulfato mercurioso que se acha em equilíbrio com o sulfato mercurioso e o mercúrio, apresenta o pH de 2,2 que sobe a 4,1 quando se satura com sulfato de cádmio. O sulfato mercurioso quando hidrolizado numa solução neutra de sulfato de cádmio causa uma redução de pH de 4,5 para 4,1.

Gardiner e Hulett (9) propõe, pois, que se utilize na lavagem do sulfato mercurioso "água de equilíbrio", isto é, uma solução de sulfato mercurioso em água em equilíbrio com sulfato mercurioso e mercúrio; aconselham mais que o eletrólito seja também obtido pela saturação de "água de equilíbrio" com sulfato de cádmio. Dessa forma, segundo os autores, consegue-se um meio de obter uma solução ligeiramente ácida que retarda a hidrólise.

Até que ponto se processa a hidrólise na própria pilha e até onde essa hidrólise pode influir na sua força eletromotriz, é uma questão que permanece ainda em aberto. Conforme vimos, a pilha com eletrólito ácido tem sido aconselhada como padrão, tendo em vista uma suposta maior constância. A finalidade dessa acidez seria justamente evitar a hidrólise. Essas pilhas, entretanto, após alguns anos ficam inutilizadas em grande maioria por tornar-se a f. e. m. errática. Há, por outro lado, enorme acervo de observações que mostram que as pilhas com eletrólito neutro e em que o sulfato mercurioso foi preparado sem nenhuma precaução especialmente destinada a evitar a hidrólise, tem-se mantido constantes durante dezenas de anos. Mesmo a presença em algumas delas de sulfato básico, evidenciada pela coloração amarelo esverdeada do despolarizante, não é suficiente para esclarecer o assunto, pois, elas podem ainda apresentar característicos de constância. A primeira pilha padrão por nós construída em 1929, por exemplo, apresenta ainda hoje a f.e.m. de 1,01830, apesar da presença na pasta despolarizante de quantidade notável de sulfato básico, denunciável pelo aspeto.

O efeito do oxigênio. Divergências de opiniões sobre o efeito do oxigênio no despolarizante têm sido também freqüentes. Segundo alguns autores, a presença do ião mercúrico na pasta despolarizante em contato com o mercúrio afeta de modo apreciável a f.e.m., embora a sua presença no eletrólito praticamente seja sem influência. Investigações nesse sentido foram levadas a efeito por Vosburgh (3), que utilizando precauções especiais de preparo do sal e de sua introdução na pilha em presença de gás iner-

te, concluiu que o efeito do oxigênio sobre o sulfato mercurioso redundaria em força eletromotriz elevada e que, em certos casos, ela decresceria com o tempo.

Eppley (10) por sua vez utilizou técnica semelhante, com o fito de excluir o oxigênio do ar; embora pareça não tirar conclusões definitivas, julga que medidas para evitar a introdução do ião mercúrico no despolarizante e a exclusão do ar retido nos eletrodos — devem constituir precaução que só pode contribuir para a melhor reprodutibilidade da força eletromotriz.

Gardiner e Hulett (11) investigaram também a ação do oxigênio e chegaram à conclusão de que a sua presença não pode ser atribuída efeito nocivo. Julgam mesmo que a presença de uma atmosfera inerte quando o sulfato mercurioso é lavado com grandes quantidades de solução de sulfato de cádmio, conduz a sistemas que mostram grande tendência à queda da f.e.m.

Sulfato de cádmio

Poucas são as observações encontradas na literatura sobre a relação do sulfato de cádmio com a reprodutibilidade e constância da pilha padrão. O sulfato de cádmio apresenta-se no sistema, em solução para constituir o eletrólito e em cristais para manter a saturação: em ambos os casos, em virtude da facilidade de purificação desse sal, é pouco provável que ele contribua para anormalidades na pilha com impurezas nele presentes.

Afim de verificar a possível influência de impurezas do sal, utilizámos como eletrólito na construção do grupo 171 a 175, as águas mães da cristalização do sulfato de cádmio; era de supor-se que nelas deveriam estar concentradas as impurezas que acompanhavam o sal. As f.e.m. dos elementos desta série não mostram anormalidades quando comparadas com as da série 130 a 139, idênticos aos primeiros, salvo quanto ao eletrólito, obtido com sulfato purificado.

Constituindo a fase sólida, é que o sulfato de cádmio pode exercer alguma influência. Pela maior ou menor capacidade de dissolver-se quando se apresenta em cristais grandes ou pequenos, a sua influência na histérese deve ser considerada. Parece-nos, porém, que nenhuma relação há entre o tamanho dos grãos do sulfato e a reprodutibilidade da f.e.m. De fato, as duas séries de pilhas por nós construídas sob os números 201 a 204 e 211 a 213, apresentavam-se idênticas em todos os respeitos,

salvo quanto ao tamanho dos cristais de sulfato de cádmio; na série 201 a 204, eram de mais de 5 milímetros, enquanto que na sob número 211 a 213, eram finamente pulverizados. Cinco dias após terem sido conservadas em banho de óleo a $19,30^{\circ}\text{C}$, as f.e.m. médias reduzidas a 20°C , eram respectivamente de 1,018251 e 1,028255 V, diferenciando-se, portanto de $4\ \mu\text{V}$. Doutro lado, quando medidas algumas horas apenas depois da imersão no banho de óleo — esses mesmos grupos apresentavam a f.e.m. respectivamente 1,018154 e 1,018242: essas diferenças evidenciam, pois, a influência dos cristais maiores na estabilização da f.e.m.

Conforme tivemos ocasião de citar, de acordo com os trabalhos de Vinal e Brickwedde (12), o sulfato de cádmio contendo $8/3\text{H}_2\text{O}$ apresenta uma temperatura de transição para o monohidrato a $43,4^{\circ}\text{C}$. Segundo esses autores, a purificação do sal pelo aquecimento a temperaturas mais elevadas — e anteriormente foram aconselhadas temperaturas até 74°C , que era o ponto de transição então conhecido nessa região de temperaturas — resultaria um sulfato de cádmio cuja presença afetaria notavelmente a f.e.m. A forma $\text{CdSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ seria metastável a temperaturas muito inferiores ao ponto de transição e daria à pilha que o contivesse uma f.e.m. de 1,01300 V a 20°C . Demais, as pilhas que contêm o monohidrato apresentam um coeficiente de variação da f.e.m. em função da temperatura positivo; entre 20 e 50°C a relação é, também, linear.

Procurámos verificar a influência do monohidrato, utilizando-o de mistura com o sal normal e visando principalmente apreciar a variação da f.e.m. com a temperatura das pilhas que contêm a mistura das duas formas.

Foi por isso construído o grupo 161 a 165, cujos elementos apresentavam a fase sólida de sulfato de cádmio, constituída de cristais de $\text{CdSO}_4\cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ com uma camada de cristais de $\text{CdSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. A f.e.m. média deste grupo, que varios meses após sua construção era de 1,01842, e a identidade de coeficiente de temperatura com o da pilha normal, também verificado, são contrários ao esperado; para explicá-los, à vista das investigações de Vinal e Brickwedde, devemos admitir:

- a) que no tempo decorrido da construção da pilha à medida da sua f.e.m., o sal monohidrato passou à forma com $8/3\text{H}_2\text{O}$;

- b) que se, no tempo decorrido, o monohidrato manteve a sua metaestabilidade, a presença dessa forma no eletrólito, quando não em contato direto com os eletrodos, não afeta praticamente a f.e.m.

A influência do óxido de deutério

E' de supor-se que a presença da "água pesada" na água normal, ou da substituição desta por aquela, tenha influência sobre a força eletromotriz da pilha normal de Weston. Sobre o assunto Brickwedde e Vinal, (13) (14), realizaram uma série de investigações, das quais apresentaremos um resumo.

O óxido de deutério influencia a f.e.m. na proporção de sua concentração na água normal como se póde concluir dos seguintes dados:

Concentração % mol D ₂ O	F.e.m. média a 20° C.
0,018	1,0182722
0,076	1,0182697
2,27	1,0182666
4,98	1,0182572

Esses valores são o resultado de observações efetuadas durante cerca de 2,5 meses; o desvio médio de qualquer das medidas não superou de 0,6 microvolts.

Trabalhos levados a efeito posteriormente (14) permitiram aos mesmos autores, o estudo da influência de concentrações mais elevadas (até 98% mol) de óxido de deutério. A proporcionalidade de decréscimo do f.e.m. com o teor de D₂O foi confirmada, verificando-se também que ela se mantém até 50% mol; a partir desta concentração o decréscimo vai-se tornando maior, como indicam os dados seguintes:

Concentração % mol D ₂ O	Δ E por 1% mol, microvolt
6,5	3,6
49,0	3,6
80,6	4,4
93,3	5,3

A pilha de Weston apresenta, pois, de acôrdo com a concentração de D_2O , as seguintes forças eletromotrizes:

Concentração % mol, D_2O	F.e.m. a 20° C V
0	1,018300
10	8264
20	8228
30	8192
50	8156
50	8120
60	8081
70	8041
80	7998
90	7952
100	7901

As pilhas contendo elevadas concentrações de D_2O parecem de grande constância. Apresentam o mesmo coeficiente de temperatura e parecem menos sensíveis à histérese.

Histérese e reprodutibilidade

Menos importância tem sido atribuída à histérese que, a nosso ver, tem relação bastante estreita com a reprodutibilidade da f.e.m. De fato, as pilhas, são em geral construídas em temperaturas mais elevadas do que as de manuseio ou então são levadas a temperaturas altas durante a construção. E como elas adquirem com certa lentidão a sua f.e.m. de equilíbrio com a temperatura de medida — é claro que essa f.e.m. só pode ser considerada como “padrão” após um tempo mais ou menos longo, que é indeterminado.

Daí a necessidade de somente operar-se com pilhas padrões em perfeito equilíbrio interno e externo pela sua manutenção prolongada e tranquila em temperatura constante: isso corresponde a um verdadeiro “sazonamento” do elemento. O exemplo seguinte ilustra a lentidão com que elementos padrões atingem a f.e.m. de equilíbrio:

Biblioteca da Escola Politécnica
SÃO PAULO 1950

Em 1 de dezembro de 1944, duas séries de 7 pilhas foram construídas; imediatamente após terminadas, foram colocadas num banho de óleo mantido à temperatura de 19,30° C. A medida da força eletromotriz depois de 1 a 2 horas, e de 5 a 60 dias deu os seguintes resultados:

Grupo	1 hora	2 horas	5 dias	60 dias
201 a 204	1,018154	1,018191	1,018251	1,018355
211 a 213	1,018242	—	1,018255	1,018320

Já Wolff (1) tinha observado que as pilhas que apresentam f.e.m. inicial elevada são também as que mostram pronunciada histérese. Niederhauser e Hulett (15) confirmaram essa observação e atribuem o fato ao aquecimento sofrido pelas pilhas durante a construção, principalmente por ocasião do seu fechamento.

REFERÊNCIAS :

- (1) F. A. WOLFF e C. E. WATERS — Clark and Weston standard cells, *Bull. Bur. Standards*, 4, 1 (1907-8)
- (2) WARREN C. VOSBURGH e MARION EPPLEY — The effect of various preparations of mercurous sulfate on the electromotive force of Weston standard cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 104 (1924).
- (3) WARREN C. VOSBURGH, — Conditions affecting the reproducibility and constancy of Weston standard cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 1255 (1925).
- (4) D. B. SUMMERS e W. CECIL GARDINER — Crystalline mercurous sulfate and the Weston normal cell, *Trans. Electrochem. Soc.*, 56, 141 (1929).
- (5) F. A. WOLFF e C. E. WATERS — The electrode equilibrium of the standard cell, *Bull. Bur. Standards*, 4, 81 (1907-8).
- (6) RICHARD GLAZEBROOK — *Dictionary of Applied Physics*, vol. II, pág. 267, Londres (1922).
- (7) MARION EPPLEY — The cathode equilibrium in the standard cell, *Trans. Electrochem. Soc.*, 53, 161 (1928).
- (8) R. B. ELLIOTT e G. A. HULETT — Role of finely divided mercury in the depolarizer of the Weston cell, *J. Phys. Chem.*, 37 271 (1933), cf. *C. A.*, 27, 3145 (1933).

- (9) W. CECIL GARDINER e G. A. HULETT — Oxidation of the depolarizer in preparing standard cells, *Trans. Electrochem. Soc.*, 56, 129 (1929).
 - (10) MARION EPPLEY — An improvement in the technique of setting standard cells, *Trans. Electrochem. Soc.* 53, 149 (1928).
 - (11) W. CECIL GARDINER e G. A. HULETT — Hydrolysis of mercurous sulfate by cadmium sulfate solution in the Weston normal cell, *Trans. Electrochem. Soc.*, 56, 111 (1929).
 - (12) GEORGE W. VINAL e LANGHORNE H. BRICKWEDDE — Metastability of cadmium sulfate and its effect on the electromotive force of saturated standard cells, *J. Rerearch Natl. Bur. Standards*, 26, 455 (1941).
 - (13) LANGHORNE H. BRICKWEDDE e GEORGE W. VINAL — Electromotive force of saturated Weston cells containing deuterium oxide, *J. Rerearch Natl. Bur. Standards*, 20, 599 (1938).
 - (14) LANGHORNE H. BRICKWEDDE e GEORGE W. VINAL — Relation of electromotive force to the concentration of deuterium oxide in saturated standard cells, *J. Research Natl. Bur. Standards*, 27, 479 (1941).
 - (15) WENDELL S. NIEDERHAUSER e GEORGE A. HULETT — Hysteresis in standard cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 2345 (1929).
-

VI

RELAÇÃO ENTRE A FORÇA ELETROMOTRIZ DA PILHA DE WESTON E A TEMPERATURA

O pequeno efeito da temperatura sobre a força eletromotriz da pilha de Weston foi um dos motivos para tomá-la como padrão, de preferência à pilha de Clark. Os primeiros estudos sobre a variação da força eletromotriz com a temperatura foram realizados por Jaeger (1896), que das suas observações deduziu a seguinte equação:

$$E_t = E_{20} - [0,000038 (t-20) + 0,00000065 (t-20)^2]$$

Irregularidades observadas na aplicação dessa equação fizeram que o autor limitasse o seu emprego entre 10 e 26° C; mais tarde verificou-se que essas irregularidades eram devidas à composição do amálgama de alto teor de cádmio (14,3%).

Em 1908, Wolff publicou extensas investigações realizadas no *Bureau of Standards* (1) sobre a f.e.m. de 200 pilhas, entre as temperaturas de 0 a 40° C, comparando as suas observações com as de Jaeger e Lindeck do *Technisch-Physikalische Reichsanstalt*. As conclusões de Wolff são as seguintes:

1) A pilha de Weston pode ser construída de forma a exibir diminuta histérese de 0 a 40° C, mesmo quando submetida a variações extremas de temperatura;

2) Essas pilhas mantêm a constância de sua f.e.m. mesmo quando aquecidas ou resfriadas durante largos períodos; e

3) A relação entre a f.e.m. e a temperatura é expressa da forma mais satisfatória pela equação:

$$E_{20} = E_t + [0,00004075 (t-20) + 0,000000944 (t-20)^2 - 0,0000000098 (t-20)^3]$$

O Congresso Internacional de Unidades e Medidas Elétricas, reunido em Londres em 1908, sancionou a fórmula de Wolff como internacional, modificando-a ligeiramente. Sob forma mais cómoda, a fórmula internacional é a seguinte:

$$-\Delta E = 40,6(t-20) + 0,95(t-20)^2 - 0,01(t-20)^3$$

onde ΔE é a correção, em microvolts, a aplicar à f.e.m. obtida

a t° C para reduzi-la a 20° C. Os valores de ΔE para as temperaturas compreendidas entre 15 e 30° C acham-se consignados na Tabela VIII e foram empregados neste trabalho, para referir todos os valores de f.e.m. à temperatura de 20° C. (*)

TABELA VIII

CORREÇÕES, CALCULADAS COM A FÓRMULA INTERNACIONAL, A F.E.M. MEDIDA A TEMPERATURA t, PARA REFERI-LA A TEMPERATURA DE 20°C

t, °C	Correção em microvolts	Diferença por 1°C
15	-178	31
16	-147	34
17	-113	36
18	-77	37
19	-40	40
20	—	42
21	42	43
22	85	45
23	130	47
24	177	49
25	226	50
26	276	51
27	327	53
28	380	55
29	435	56
30	491	

As repetidas provas a que tem sido submetida essa fórmula mostram que os valores por ela fornecidos não satisfazem inteiramente as observações experimentais. Vigoreux e Watts (2) propuzeram, em 1933, a seguinte relação, válida entre os limites de temperatura de -20 e +40° C:

$$-\Delta E = 39,39(t-20) + 0,903(t-20)^2 - 0,0066(t-20)^3 + 0,00015(t-20)^4$$

Brickwedde e Vinal (3) tendo aplicado essa relação aos valores de f.e.m. por eles obtidos, julgam que os resultados assim corrigidos concordam com os valores experimentais com maior aproximação do que empregando a fórmula internacional.

Vejamos agora as influências que podem exercer modificações que se introduzem no sistema da pilha de Weston sobre o coeficiente de temperatura.

A concentração de óxido de deutério no eletrólito praticamente não afeta a variação de f.e.m. com a temperatura. Por

(*) Obata e Ishibashi, citados em (6), verificaram que essa fórmula se aplica também às pilhas que contêm eletrólito ácido.

outro lado, a substituição do $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ pelo monohidrato altera completamente o sistema em relação à temperatura (4). Neste caso a variação é linear e expressa pela seguinte fórmula:

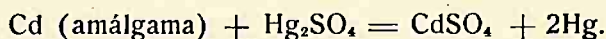
$$E_t = E_{43,4} + 0,000173 (t-43,4).$$

$E_{43,4}$ é a f.e.m. do elemento a $43,4^\circ \text{C}$ e igual a 1,01695 V.

A presença do monohidrato no eletrólito, ao lado da forma em $8/3\text{H}_2\text{O}$, parece, como vimos, não introduzir alterações.

Embora o efeito da temperatura sobre a f.e.m. total da pilha de Weston seja relativamente pequeno, o efeito sobre cada um dos eletrodos é bastante elevado. Segundo Smith (5), o coeficiente de temperatura no anodo é de 0,00031 V e o do catodo é 0,00035 V, por grau a 20°C ; a diferença desses dois efeitos dá o efeito total, 0,00004, coeficiente da pilha. A utilização da pilha deve, pois, obedecer a requisitos tais que assegurem igualdade de temperatura para ambos os eletrodos.

A fórmula de Wolff nos leva a um máximo de f.e.m. nas vizinhanças de 3° , que corresponde ao mínimo de solubilidade; esta condição foi a escolhida por Weston para obter o eletrólito da pilha conhecida como "pilha não saturada", cujo característico essencial é um coeficiente de temperatura mínimo, da ordem de 10 microvolts, às temperaturas ordinárias. Estas pilhas, porém, não são nem reproduzíveis, nem constantes na sua f.e.m., pelas dificuldades de duplicar as condições de saturação a uma dada temperatura e pela formação de sulfato de cádmio segundo a equação:



Nessas condições, a f.e.m. vai decrescendo com o aumento de concentração do eletrólito. A sua utilização como padrões secundários só é aconselhável quando aferidas de tempos a tempos. Algumas pilhas desse gênero pertencentes aos diversos laboratórios da Escola Politécnica de São Paulo apresentaram as seguintes variações:

Ano da aferição inicial	F.e.m. inicial	F.e.m. em 1944
1933	1,01860	1,01773
"	1,01857	1,01793
"	1,01862	1,01795
"	1,01850	1,01773
"	1,01893	1,01792
1927	1,01872	nula
1928	1,01875	"
"	1,01862	"

A aferição de pilhas deste tipo no *Bureau of Standards* (6) demonstrou que, de 592 pilhas submetidas a reiteradas verificações, 95% delas indicaram decréscimo anual de f.e.m. do seguinte modo: 44% decrescendo cerca de $30\ \mu\text{V}$, 30% decrescendo entre 50 e $100\ \mu\text{V}$ e 21% decrescendo mais de $100\ \mu\text{V}$.

O que se disse sobre a necessidade de manter ambos os eletrodos da pilha normal à mesma temperatura aplica-se também às pilhas não saturadas. Aqui há necessidade de chamar-se a atenção para o caso; considerando-se que a pilha não saturada praticamente não sofre variação com a temperatura, o seu emprego não exige cuidados especiais de proteção, donde maior possibilidade de aquecimento desigual dos dois ramos; daí, podem, pois, advir erros grosseiros nas medidas de forças eletromotrizes. Park (7) que investigou o assunto, demonstra que, a exposição de um dos ramos de pilhas deste tipo, à ação direta do sol ou a de um reostato situado a 25 cm, pode causar diferenças superiores a 1 milivolt.

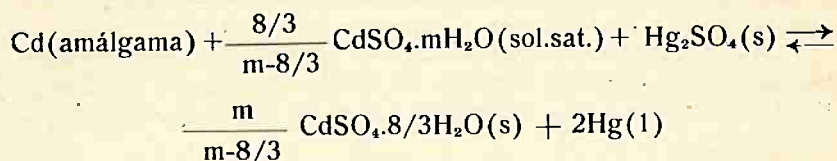
REFERÊNCIAS :

- (1) E. A. WOLFF — The temperature formula of the Weston standard cells, *Bull. Bur. Standards*, 5, 309 (1908-9).
- (2) P. VIGOREUX e S. WATTS — The temperature coefficient of the saturated Weston cell, *Proc. Phys. Soc. (Londres)*, 45, 172 (1933), cf. *C. A.*, 27, 2386 (1933).
- (3) LANGHORNE H. BRICKWEDDE e GEORGE W. VINAL — Relation of electromotive force to the concentration of deuterium oxide in saturated standard cells, *J. Research Natl. Bur. Standards*, 27, 479 (1941).
- (4) GEORGE W. VINAL e LANGHORNE H. BRICKWEDDE — Metastability of cadmium sulfate and its effect on the electromotive force of saturated standard cells, *J. Research Natl. Bur. Standards*, 26, 455 (1941).
- (5) RICHARD GLAZEBROOK — *Dictionary of Applied Physics*, vol. II, pág. 270, Londres (1922).
- (6) G. W. VINAL, D. N. CLARK e L. H. BRICKWEDDE — Standards of electromotive force, *Trans. Electrochem. Soc.*, 68, 139 (1935).
- (7) J. H. PARK — Effect of service temperature condition on the electromotive force of unsaturated portable Weston standard cells, *J. Research Natl. Bur. Standards*, 10, 89 (1933).

VII

RELAÇÕES TERMODINÂMICAS NA PILHA NORMAL DE WESTON

A reação química que se processa na pilha normal de Weston e que dá origem à sua força eletromotriz, é representada pela seguinte equação:



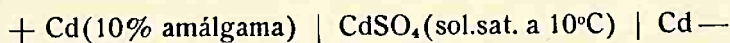
O sulfato de cádmio formado dissolve-se na solução saturada e cristaliza sob forma de $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$.

A variação de conteúdo térmico do sistema pode ser estudada considerando-se as seguintes reações parciais:

- (a) retirada do cádmio do amálgama: $\Delta H_{(a)}$
- (b) formação de sulfato de cádmio e mercúrio pela reação do cádmio com o sulfato mercurioso: $\Delta H_{(b)}$
- (c) solução e cristalização do sulfato de cádmio $\Delta H_{(c)}$

O efeito térmico consequente da saída do cádmio do amálgama pode ser obtido pela aplicação da relação de Gibbs-

Helmholtz $\Delta H = nF(E - T \frac{dE}{dT})$, à pilha



A variação da força eletromotriz dessa pilha em função da temperatura foi por nós determinada, resultando, entre 15 e 24°, igual a $-0,00023 \text{ V}/^\circ\text{C}$ (*), de acordo com as seguintes observações:

(*) Segundo (1), as forças eletromotrizes de sistemas idênticos, mas com amálgamas contendo 12,5% de Cd, determinadas por Hulett a 20 e 25°C, são respectivamente: 0,05175 e 0,05055 V.

Temperatura °C	F. e. m. V
16,4	0,05200
20,3	0,05110
23,4	0,05037
25,9	0,04980
28,1	0,04930

Tomando-se, pois, $\frac{\Delta E}{\Delta T} = -0,00023 \text{ V/}^\circ\text{C}$, $E_{18} = 0,05164 \text{ V}$

e sendo $n=2$ e $F=96,500$, resulta:

$$\Delta H_{(a)} = 2 \times 96.500 (0,05164 + 291 \times 0,00023) = 22.880 \text{ j}$$

A variação de conteúdo térmico consequente da formação do sulfato de cádmio a partir de sulfato mercurioso e cádmio, pode ser deduzida dos calores de formação dos dois sais (*):

Calor de formação de CdSO_4 :	912 kj
Calor de formação de Hg_2SO_4 :	718 kj

Temos, pois:

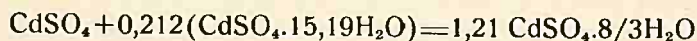
$$\Delta H_{(b)} = 194 \text{ kj}$$

O sulfato de cádmio formado dissolve-se em uma solução saturada e, ao cristalizar com $8/3\text{H}_2\text{O}$, retirando água da solução, ocasiona a cristalização de uma parte adicional de sulfato de cádmio, correspondente à água utilizada na cristalização. A

quantidade de CdSO_4 que cristaliza é, pois, igual a $\frac{m}{m-8/3}$

moles, sendo m o número de moles de água para cada mol de CdSO_4 dissolvido na solução saturada e que, a 18°C , segundo os dados de Vinal e Brickwedde (3), corresponde a 15,19 moles.

O processo pode, pois, ser representado pela seguinte equação:



A variação de conteúdo térmico do sistema é obtido do calor de solução do $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ e do calor de diluição da fração de $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ oriunda da cristalização adicional: (*)

(*) Os dados referentes aos calores de formação e de solução, são os consignados em (2).

Calor da solução de CdSO_4 44.700 j

Calor de diluição 0,12 ($\text{CdSO}_4 + 15,19\text{H}_2\text{O}$) 1.780

Calor de solução de $1,21 \text{ CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ - 12.820

Temos, pois: $\Delta H_{(c)} = 33.600$

A variação de conteúdo térmico, ΔH , consequente das reações que se processam na pilha de Weston é, pois:

$$\Delta H_{18} = \Delta H_{(b)} + \Delta H_{(c)} - \Delta H_{(a)} = 194.000 + 33.600 - 22.880 = 204.700 \text{ j.}$$

A variação da força eletromotriz da pilha de Weston em função da temperatura, conforme vimos, foi determinada por Wolff, resultando na fórmula:

$$E_{20} - E_t = 0,00004075(t-20) + 0,000000944(t-20)^2$$

a qual nos permite aplicar diretamente a relação de Gibbs-Helmholtz ao sistema em estudo.

Se tomarmos, a 18°C , $E = 1,018387$ e $\frac{\Delta E}{\Delta T} = -0,000044$ V/ $^\circ \text{C}$ resulta:

$$\Delta H_{18} = 2 \times 96.500 (1,018387 + 291 \times 0,000044) = 199.000 \text{ j.}$$

Mais recentemente Brickwedde e Brickwedde (4), propuseram uma relação mais completa entre o calor de reação e a variação da temperatura de uma pilha, na qual a concentração do eletrólito varia com a temperatura e onde há formação de sais hidratados, tal como se dá na pilha de Weston.

E' a seguinte essa relação:

$$\Delta H = nF \left[E - T \left(\frac{dE}{dT} \right)_{\text{sat}} + T \left(\frac{\partial E}{\partial m} \right)_T \left(\frac{dm}{dT} \right)_{\text{sat}} - T \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat}} \right]$$

onde m e p representam, respectivamente, a concentração da solução aquosa e a do amálgama sólido. Os dados experimentais para a aplicação dessa relação à pilha de Weston não são todos conhecidos com precisão suficiente. Tentámos, todavia, aplicá-la, utilizando os seguintes valores:

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta T}\right) = -0,000044 \text{ V/}^{\circ}\text{C}; \quad \left(\frac{\Delta E}{\Delta m}\right) = -0,5 \text{ V/mol (*)};$$

$$\left(\frac{\Delta m}{\Delta T}\right) = 0,000041 \text{ mol/}^{\circ}\text{C (†)}; \left(\frac{\Delta E}{\Delta p}\right) = 0,00046 \text{ V/mol (††) e}$$

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right) = 0,005 \text{ mol/}^{\circ}\text{C (§)}$$

resultando para ΔH_{18} o valor de 198.000 joules.

REFERÊNCIAS:

- (1) Gmelins-Handbuch der anorganischen Chemie, System Nummer 33, Cadmium, pág. 42, 8a. Ed., Lipsia (1925).
- (2) International Critical Tables, vol. V, pág. 186, Nova York (1929).
- (3) GEORGE W. VINAL and LANGHORNE H. BRICKWEDDE — Metastability of cadmium sulfate and its effect on electromotive force of saturated standard cells, J. Research Natl. Bur. Standards, 26, 455 (1941).
- (4) F. G. BRICKWEDDE e L. H. BRICKWEDDE — A derivation of the thermodynamic equation for the heats of reaction of saturated Weston and Clark cells. Publicado sob forma de sumula em Phys. Rev., 60, 172 (1941).
- (5) WARREN C. VOSBÚRGH e MARION EPPLEY — The temperature coefficient of unsaturated Weston Cells, J. Am. Chem. Soc., 45, 2268 (1923).
- (6) International Critical Tables, vol. VI, pág. 312, Nova York, (1929).
- (7) LANDOLT-BÖRNSTEIN — Physikalisch-Chemische Tabellen, vol. I, pág. 552, Berlim (1923).

(*) Deduzido do trabalho de Vosburgh e Eppley (5) sobre a f.e.m. da pilha não saturada de Weston em função da concentração de CdSO_4 .

(†) Calculado dos valores encontrados em (3).

(††) Dos valores encontrados em (6).

(§) Deduzido do diagrama de equilíbrio (7).

VIII

DADOS EXPERIMENTAIS SOBRE AS PILHAS CONSTRUIDAS

1 — Força eletromotriz

Bases de comparação. Para os nossos estudos era mister dispôr de elementos que assegurassem o conhecimento do valor padrão de força eletromotriz. Conforme já dissemos, as pilhas por nós construídas desde 1929, têm sido frequentemente comparadas entre si e, ocasionalmente, com padrões de outras origens. Recentemente, três pilhas, cuja f.e.m. já havia sido comparada com a de outras locais, foram aferidas no *Bureau of Standards*; nova aferição com os nossos padrões foi aqui realizada na volta dessas pilhas.

Os resultados médios dessas comparações são os seguintes:

F. e. m. a 20° C

Medidas efetuadas em agosto de 1944 . 1,01844

Medidas efetuadas no *Bureau of Standards*, de 10 a 29 de setembro de 1944 1,018422

Medidas efetuadas em novembro de 1944 1,01842

Esses resultados mostram que as pilhas de comparação aqui mantidas e utilizadas na comparação da f.e.m. pilhas por nós construídas, constituem padrão com incerteza menor do que 1 parte em 10.000 e, provavelmente, da ordem de algumas partes em 100.000.

Métodos de medida. Dois métodos de medida, ambos potenciométricos, nos oferecem a possibilidade de conhecer a força eletromotriz das pilhas: o de substituição e o de oposição-substituição.

No primeiro método, duas forças eletromotrizes, a que se deseja conhecer e a de comparação ou padrão, são opostas sucessivamente a um potencial constante. Este método, embora suscetível de grande sensibilidade, tem a sua aplicação limitada pela dificuldade de manter-se o potencial de oposição suficientemente constante.

No método de oposição-substituição, a força eletromotriz que deve ser conhecida é oposta a uma outra, arbitrária mas constante, e a diferença entre as duas é medida segundo o primeiro método. Da medida desta diferença com relativa precisão, resulta uma grande precisão no valor de uma f.e.m. em função da outra. Neste método, também sensível, o desconhecimento inicial que se tem da f.e.m. mais elevada, torna o seu emprego incômodo.

O conhecimento do valor da f.e.m. de uma pilha de Weston pode, entretanto, visar os seguintes objetivos:

- a) a sua utilização como unidade de medida elétrica; e
- b) o estudo da constância e reprodutibilidade do elemento e as possíveis relações desses característicos com as modificações experimentais.

E' claro que no primeiro caso interessa-nos o valor absoluto da força eletromotriz. Quer o primeiro, quer o segundo método de medida são aplicáveis; ao se empregar o segundo, devemos conhecer a f.e.m. do padrão arbitrário com aproximação suficiente.

Ao se visar o segundo intuito, a diferença da f.e.m. relativa a um padrão arbitrário, mas constante, pode satisfazer-nos na maioria das vezes: — o segundo método de medida é o aconselhável, dada a sua maior sensibilidade.

A maioria de nossas medidas foi realizada, utilizando tão somente o método de substituição. A constatação de que os nossos padrões podem ser considerados de confiança, com uma média das f.e.m. constante, constituirá fundamento para pesquisas futuras. E somente essa constatação nos permitirá a utilização do segundo método com segurança.

Para o estudo da pilha padrão, foram construídos potenciômetros que, com alta sensibilidade, simplificam e melhoram a precisão das medidas. Um aparelho nessas condições é o comparador de Brooks (1), cujo circuito é adaptado a determinação da f.e.m. das pilhas de Weston pelo método da oposição-substituição. (*)

(*) Nos últimos anos, a guerra tem dificultado a obtenção de aparelhos de medidas de precisão. Isto concorreu para que as nossas observações não pudessem ter a extensão planejada. O Instituto de Eletrotécnica de S. Paulo aguarda o recebimento de um comparador de Brooks, de há muito encomendado à firma Leeds & Northrup.

As nossas medidas, foram efetuadas com o potenciômetro tipo *K* da firma Leeds e Northrup. Este potenciômetro permite a leitura de forças eletromotrizes até 1,6 V com a aproximação de 10 microvolts e até 0,16 V, com um microvolt.

Vários tipos de galvanômetros foram empregados no decorrer dos nossos trabalhos. Nas medidas mais recentes, porém, utilizámos o de tipo *R*, da firma citada; apresenta os seguintes característicos:

Resistência interna	565 ohm
Período	2,9 seg
Resistência crítica	2.400 ohm
Sensibilidade	2,9 mμ A

Esses característicos, e segundo o valor da resistência externa do circuito, variável com a resistência interna das pilhas, permitiram avaliar diferenças da ordem de 5 microvolts.

Contrôle da temperatura. Na medida da fôrça eletromotriz da pilha de Weston, cuidados especiais devem ser observados quanto à temperatura, não só porque a leitura feita precisa ser referida a uma determinada temperatura, como ainda porque os efeitos de histérese têm, como vimos, uma influência decisiva nos resultados obtidos.

Quando se procura conhecer a f.e.m. com a aproximação de 1 microvolt, devemos definir a temperatura da pilha dentro de, pelo menos, 0,02° C. Sendo a histérese mais ou menos pronunciada em algumas pilhas, é necessário mantê-las na temperatura em que se pretende efetuar a medida, um prazo suficientemente longo, afim de que o sistema adquira o seu verdadeiro equilíbrio nessa temperatura. Para isso, as pilhas são mantidas normalmente em banhos de óleos minerais, suficientemente claros e de alta rigidez dielétrica, de temperatura cuidadosamente ajustada.

Não ha uniformidade quanto à temperatura em que são mantidos esses banhos nos diferentes laboratórios. No *Bureau of Standards*, por exemplo, adotou-se a temperatura de 28° C, mantida com uma constância de $\pm 0,001^\circ \text{C}$; em outros laboratórios, a temperatura de trabalho é de 20° C. (2). Como vimos, as medidas efetuadas a várias temperaturas, são sempre referidas a 20° C pela formula internacional de temperatura de Wolff.

A construção desses banhos de óleo, de temperatura constante e uniforme, têm sido descrita por vários autores (2). Os banhos de óleo utilizados nos nossos trabalhos são constituídos de duas caixas uma de madeira e a outra, de folha galvanizada; entre as duas, foi colocada uma camada de cortiça de 5 cm de espessura. (Fig. 10). Uma serpentina de estanho, destina-se à circulação da água para regular a temperatura; cada caixa é munida de um agitador. O óleo utilizado é o comum para transformadores.

Pára manter a temperatura constante, o "Ultratermostato de Höppler" é usado; para a interconexão desse termostato com os banhos, estes tiveram sua construção orientada nesse sentido. Além disso, as nossas mais recentes observações foram realizadas em sala cuja temperatura é constante. A manutenção dos banhos de óleo nessa sala assegura a constância de sua temperatura por longos períodos, com uma variação menor do que $0,1^{\circ}\text{C}$ — o que nos permitiu evitar a histérese e obter a constância da f.e.m. em função da temperatura dentro de 4 microvolts. As nossas medidas foram efetuadas na temperatura de $19,8^{\circ}\text{C}$. A temperatura do óleo foi medida com termômetros de mercúrio aferidos para imersão total e lida a distância, por intermédio de luneta.

Resultados obtidos.

Nas tabelas que se seguem estão registradas as forças eletromotrizes das pilhas por nós construídas em diferentes épocas. As observações efetuadas em diversas ocasiões foram consignadas para permitir uma apreciação sobre a constância dos valores.

Em cada uma das tabelas procuramos reunir os grupos que, apresentando afinidades de construção, diferenciam-se, contudo, em relação a um dos constituintes. Os característicos desses constituintes assim como outros pormenores de construção, estão descritos de forma abreviada, na Tabela IX.

Não se dispondo, senão ultimamente, de facilidades que permitissem a conservação das pilhas com as precauções necessárias em relação à temperatura, é provável que alguns dos valores obtidos no passado tenham sido afetados pela histérese.

Cerca de 150 pilhas foram construídas; algumas foram cedidas a outros laboratórios enquanto que outras foram perdidas, por acidentes, defeitos no recipiente de vidro ou por defeitos internos. Acham-se atualmente sob observação, 73 pilhas.

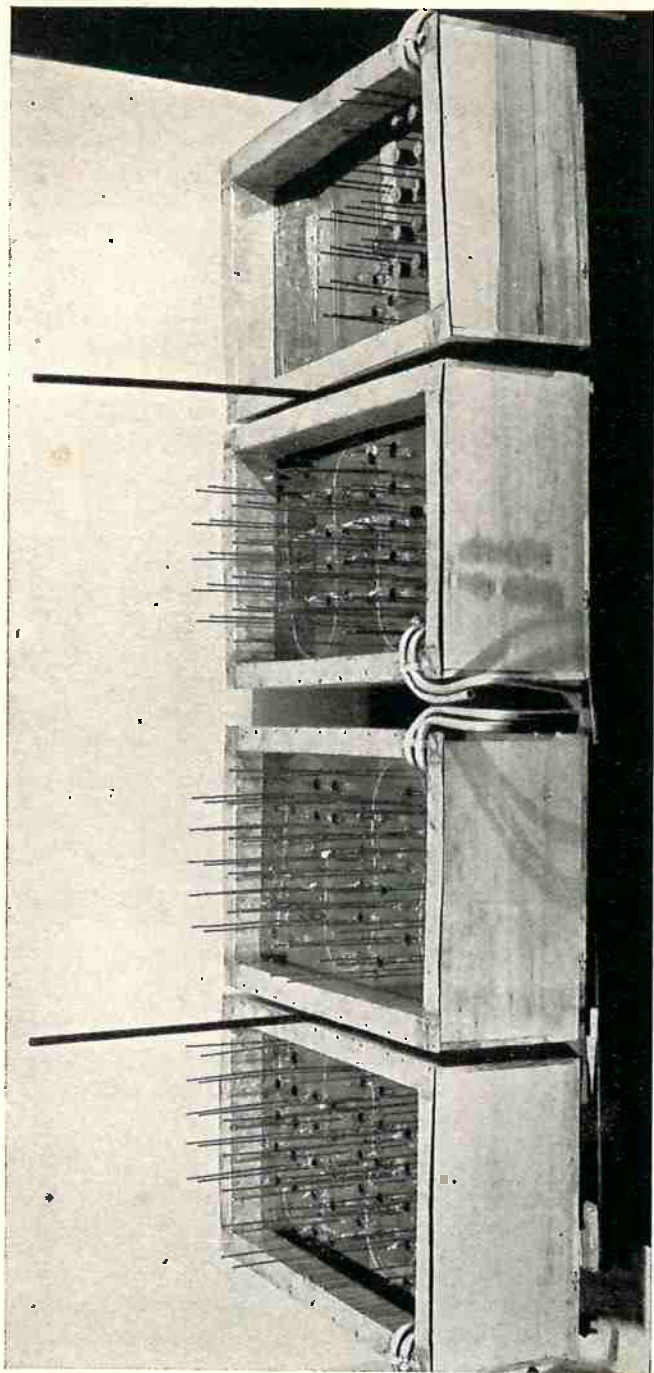


FIG. 10. Banhos de óleo (com as tampas removidas) para manter as pilhas em temperaturas constantes.

TABELA IX
CARACTERÍSTICAS DE CONSTRUÇÃO DAS PILHAS

Grupo de pilhas	Data da construção	Mercúrio	Cádmio	Processo de obtenção do amálgama	Sulfato Mercurioso			Sulfato de cádmio		Outros acaterísticos
					Processo de obtenção	Mercúrio utilizado	Côr	No eletrólito	Cristais	
11	Dez. 1929	Bidestilado (*)	K	Por dissolução do Cd em Hg, a 90 °C	Via química (*)	Bidestilado	Recristalizado	Recrista- lizados		
21 a 25	Jun. 1930	idem	K		idem	idem	idem	idem		
41 a 43	Jun. 1930	idem	K		idem	idem	idem	idem		
51 a 55	Mar. 1933	idem	K		idem	idem	idem	idem		
61 a 65	Set. 1933	idem	K		idem	idem	idem	idem		
71 a 76	Maio 1935	K (*)	K	idem	idem	idem	K (*)	K	O eletrólito contém um um grande excesso de cristais grandes, enchendo praticamente o ramo horizontal do H. Fecha- das com rolha	
81 a 85	Jun. 1944	K	K	Eletrólítico	Eletrólítico	K	K	K		
91 a 95	idem	B (*)	B	idem	idem	idem	B (*)	B		
101 a 105	idem	Lavado (*)	K	idem	idem	idem	K	K		
111 a 115	idem	idem	idem	idem	idem	idem	K	K		
121 a 125	idem	Bidestilado (*)	idem	idem	idem	Bidestilado	Recrista- lizado	Recrista- lizados	Eletrólito saturado com Hg ² SO ⁴ "H" de Pyrex Eletrólito ácido (0,01M) Os cristais utilizados são parte K e parte recrista- lizados acima de 70°C Águas mões da recristali- zação do CdSO ⁴ , consti- tuem o eletrólito. Eletrólito saturado com Hg ₂ SO ₄	
130 a 139	idem	idem	idem	idem	idem	idem	Cinzentos	idem		
151 a 155	idem	idem	idem	idem	idem	idem	idem	idem		
161 a 165	idem	idem	idem	idem	idem	idem	idem	—		
171 a 175	idem	idem	idem	idem	idem	idem	idem	K		
181 a 183	idem	idem	idem	idem	idem	idem	idem	K	"H" de Pyrex "H" de Pyrex "H" de Pyrex	
201 a 204	Nov. 1944	idem	idem	idem	idem	idem	idem	K grandes		
211 a 213	idem	idem	idem	idem	idem	idem	idem	K muito pequenos		

- (1) K: Kahlbaurm; B: J. T. Baker.
 (2) Mercúrio lavado com ácido nítrico conforme descrito (pág. 18).
 (3) Mercúrio lavado e bidestilado
 (4) Processo descrito na pág. 23.
 (5) Sulfato de cádmio "Pro análise" Kahlbaurm segundo o rótulo do fabricante a pureza do produto é representada pela seguinte análise: Em 10g: Ausência de Cl, NO₃Pb e As, e de metais precipitáveis por CuSO₄.
- (6) Sulfato de cádmio, J. T. Baker; segundo o rótulo do fabricante a pureza do produto é indicada pela seguinte análise (em %):
 Cl — 0,0005
 Pb — 0,003
 Fe — 0,001
 Zn — 0,02
 As
 NO₃
 Cu
- Insolúvel
 0,15
 0,005
 0,00002
 0,005
 0,002

Nas tabelas, as pilhas cedidas estão assinaladas por (*); as indicações — e ..., significam, respectivamente, que defeitos não permitiram a medida ou que as medidas não foram efetuadas.

Todos os valores indicados representam a força eletromotriz reduzida a 20° C pela fórmula internacional.

TABELA X

FORÇAS ELETROMOTRIZES DAS PILHAS CONSTRUIDAS

Pilhas construídas em diversas épocas; constituintes idênticos.
As de ns. 61 a 65 foram fechadas com rolhas; as demais por fusão

N.º	Abril 1933	Setembro 1933	Setembro 1936	Junho 1937	Janeiro 1944	Novem. 1944	Dezem. 1944	Janeiro 1945
11	1,01831	1,01830	1,01831	1,01835	1,01835	...	1,01831	1,01830
21	1,01817	1,01810	1,01813	1,01812	—	...	1,01810	1,01810
22	785	788	—	—	—	...	811	813
23	819	812	813	—	—	...	802	803
25	810	803	727	—	—	—	—	—
31	1,01789	1,01799	1,01768	—	—	—	—	—
41	1,01835	1,01833	1,01831	1,01831	1,01833	1,01819	—	—
42	835	829	32	832	834	839	1,01825	1,01826
43	837	834	31	833	835	—	837	827
51	1,01837	1,01839	1,01833	1,01836	1,01836	1,01834	—	—
52	840	840	833	838	837	837	839	—
53	836	837	834	837	843	—	846	—
54	839	836	833	837	835	—	837	1,01831
55	836	837	836	858	837	859	—	—
61			...	1,01833	1,01882	1,01890	1,01891	1,01890
62			...	834	864	860	858	858
63			...	933	869	867	866	864
64			...	832	843	848	836	835
65			...	853	862	882	861	854
71			1,01832	1,01852	(*)			
72			830	830	(*)			
73			830	829	(*)			
74			826	822	(*)			
75			825	825	1,01806	1,01813
76			826	830	(*)			

TABELA XI

FORÇAS ELETROMOTRIZES DAS PILHAS CONSTRUIDAS

Pilhas identicamente construidas; o mercúrio e o sulfato de cádmio são produtos puros comerciais; 81 a 85, da fábrica Kahlbaum e 91 a 95 de fábrica Baker.

N.º	Novembro 1944	Dezembro 1944	Janeiro 1945
81	1,01842	1,01837	1,01838
82	864	842	850
83	839	834	836
84	839	831	833
85	839	828	826
91	1,01839	1,01834	1,01835
92	839	838	838
93	842	837	836
94	839	836	837
95	839	836	836

TABELA XII

FORÇAS ELETROMOTRIZES DAS PILHAS CONSTRUIDAS

O grupo 101 a 105 diferencia-se do anterior por ter sido o mercúrio de Kahlbaum submetido à lavagem com HNO_3 .
O grupo 111 a 115, idêntico ao anterior, salvo quanto ao eletrólito, saturado com Hg_2SO_4 .

N.º	Novembro 1944	Dezembro 1944	Janeiro 1945
101	1,01838	1,01838	1,01834
102	—	836	833
103	1,01838	835	833
104	—	837	834
105	—	833	834
111	1,01836	1,01836	1,01835
112	838	836	835
113	835	837	837
114	838	835	835
115	838	835	837

TABELA XIII

FORÇAS ELETROMOTRIZES DAS PILHAS CONSTRUIDAS

Estas pilhas são todas de construção idêntica; o grupo 121 a 125 apresenta H de vidro Pyrex.

N.º	Agosto 1944	Novembro 1944	Dezembro 1944	1945 Janeiro
121	1,01843	1,01842	1,01842	1,01842
122	844	842	842	842
123	845	894	893	885
124	845	842	842	842
125	844	842	841	841
131		1,01845	1,01845	1,01845
132		842	842	842
133		840	842	842
134		842	842	842
135		841	842	842
136		840	842	843
137		842	842	843
138		842	842	843
139		842	844	844
130		841	842	842
146		...	842	842

TABELA XIV

FORÇAS ELETROMOTRIZES DAS PILHAS CONSTRUIDAS

Pilhas idênticas salvo quanto a:

Grupo 151 a 155 — Eletrólito ácido (0,01 M)

Grupo 161 a 165 — Contêm cristais obtidos acima de 70°C

Grupo 171 a 175 — O eletrólito são as águas mães de cristalização.

Grupo 181 a 183 — Eletrólito saturado de Hg_2SO_4 .

N.º	Novembro 1944	Dezembro 1944	Janeiro 1945
151	1,01830	1,01830	1,01831
152	830	830	830
153	830	830	830
154	831	830	830
155	831	831	830
161	1,01842	1,01842	1,01842
162	841	840	840
163	845	846	843
164	842	843	...
165	840	841	...
171	1,01840	1,01840	1,01841
172	842	842	842
173	842	842	842
174	842	842	841
175	842	842	842
181	1,01845	1,01844	1,01841
182	842	842	842
183	842	842	842

TABELA XV

FORÇAS ELETROMOTRIZES DAS PILHAS CONSTRUIDAS

Diferenciam-se estes dois grupos no tamanho dos cristais de CdSO_4 .

Grupo 201 a 204 — Cristais grandes

Grupo 211 a 213 — Cristais pequenos

N.º	Dezembro 1944	Janeiro 1945
201	1,01833	1,01835
202	835	836
203	836	836
204	835	835
211	1,01834	1,01836
212	834	835
213	835	825

2 — Resistência interna das pilhas construídas

A resistência interna das pilhas de Weston é inicialmente fixada pelos característicos mecânicos de sua construção. Com o decorrer do tempo, outros fatores intervêm afetando a resistência. Tais fatores são determinados principalmente pelo tamanho dos cristais de sulfato de cádmio e pela presença de gases nas vizinhanças dos eletrodos.

Nenhuma relação tem sido estabelecida entre a resistência ou variação de resistência e a força eletromotriz da pilha, sua constância ou reprodutibilidade. Em geral, a resistência interna aumenta com a idade da pilha. Quando atinge valores muito elevados a constância da f.e.m. pode ser afetada.

O aumento de resistência, quando não tomado em consideração, afeta também a sensibilidade da medida da força eletromotriz.

Na Tabela XVI encontram-se os valores da resistência interna das pilhas por nós construídas e foram determinados em janeiro de 1945.

TABELA XVI

RESISTENCIA INTERNA DAS PILHAS A 20°C

Número	Resistência ohm	Número	Resistência ohm
11	5.877	121	402
21	737	122	363
22	1.032	123	497
23	953	124	498
42	736	125	402
43	619	131	—
54	1.013	132	—
61	2.340	133	1.111
62	1.400	134	1.297
63	1.948	135	1.435
64	1.111	136	904
65	2.068	137	884
75	735	138	865
81	806	139	875
82	1.327	130	1.278
83	776	146	953
84	934	151	678
85	4.364	152	619
91	619	153	835
92	865	154	796
93	884	155	766
94	1.012	161	1.584
95	747	162	1.356
101	825	163	1.229
102	796	171	678
103	816	172	648
104	983	173	855
105	884	174	825
111	639	175	737
112	580	181	1.091
113	619	182	698
114	609	183	806
115	599	201	521
		202	541
		203	442
		204	481
		211	845
		212	541
		213	678

A resistência interna foi calculada com a fórmula seguinte:

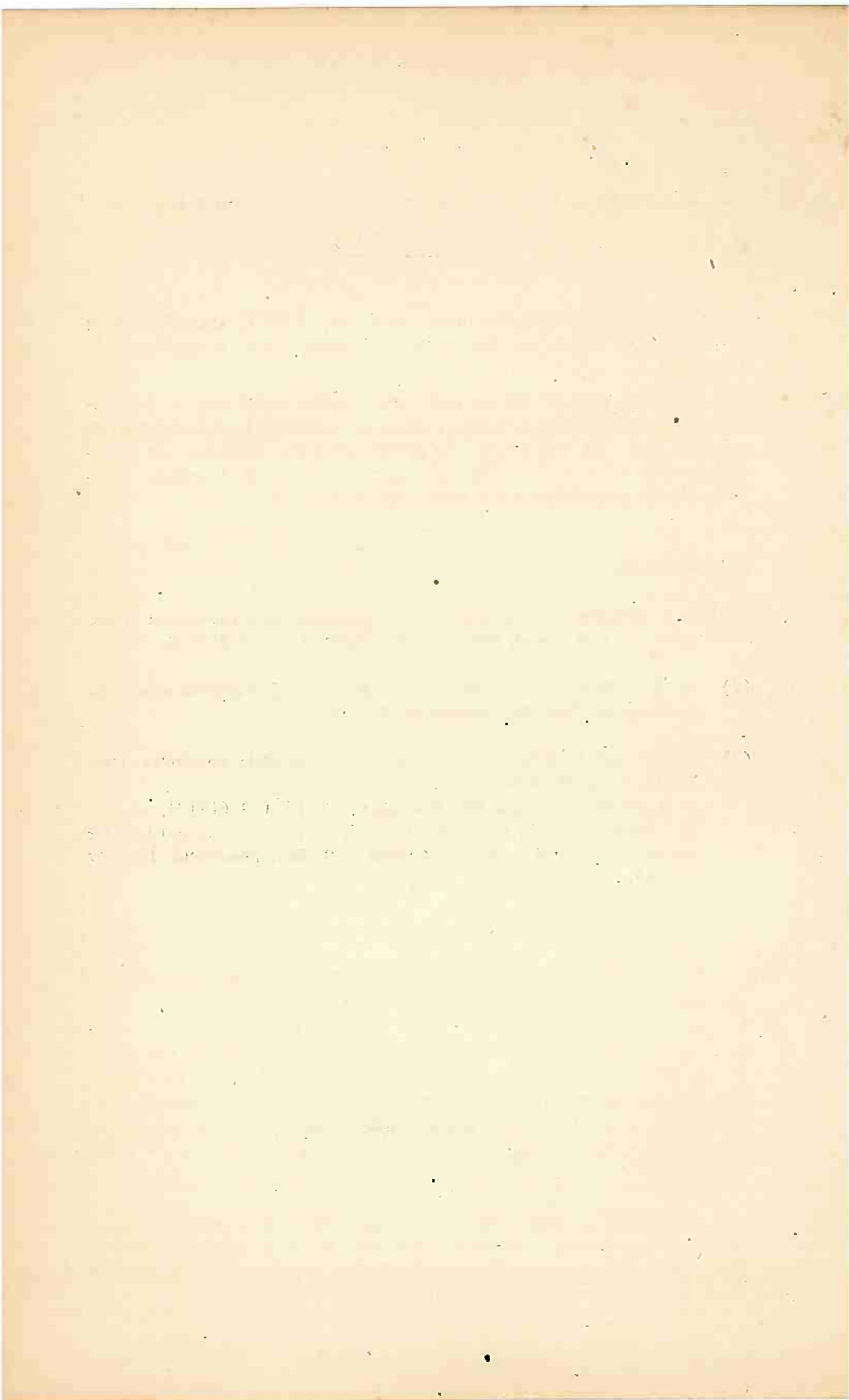
$$R = \frac{10^6 (E-E')}{E'}$$

onde E e E' são, respectivamente, as f.e.m., a 20° C, da pilha antes e depois de intercalar-lhes nos terminais uma resistência de 10⁶ ohms.

Embora não se disponham observações repetidas, a comparação das resistências internas com as respectivas f.e.m., parece mostrar que, em um grupo de pilhas de característicos de construção identicos, uma resistência interna anormal é indício também de anormalidades no valor da f.e.m.

REFERÊNCIAS:

- (1) H.B. BROOKS — The standard cell comparator, a specialized potentiometer, *J. Research Natl. Bur. Standards*, 11, 211 (1933).
- (2) G. W. VINAL — International comparision of electrical standards, *J. Research Natl. Bur. Standards*, 8, 729 (1932).
- (3) G. W. LA PIERRE — A precision photoelectric controller, *Gen. Electr. Rev.*, 35, 403 (1932).
A.N. SHAW — *Trans. Roy. Soc. Can.*, 11, III, 129 (1917).
E.F. MUELLER e H.F. STIMSON — A temperature control box for saturated standard cells, *J. Research Natl. Bur. Standards*, 13, 699 (1934).



IX

APRECIAÇÃO DOS RESULTADOS E OBSERVAÇÕES GERAIS

A — Pilhas construídas em épocas anteriores a 1944

1. De acordo com os resultados consignados, as pilhas construídas em épocas anteriores a 1944 asseguravam nas datas adiante indicadas a definição da força eletromotriz padrão com as seguintes incertezas, em partes por 100.000: —

Abril,	1933	3
Setembro,	1933	5
Setembro,	1936	0
Junho,	1937	4
Janeiro,	1944	17
Novembro,	1944	23
Dezembro,	1944	3
Janeiro,	1945	5

2. A constância dessas pilhas, considerando as circunstâncias que atenderam à sua conservação, têm sido satisfatória.

3. A comparação da média das medidas efetuadas em janeiro de 1944 (1,01847 V), com a de 1 ano depois (1,01835 V) — esta última considerada de precisão mais elevada — mostra que, mesmo não se atendendo às precauções extremas na conservação das pilhas e na medida da força eletromotriz a precisão é satisfatória.

4. A força eletromotriz excessivamente elevada de alguns elementos, coincide com uma resistência interna também elevada. Esta deve ser, em alguns casos, atribuída à grande quantidade de cristais de sulfato de cádmio presente no eletrólito.

B — Pilhas construídas em 1944.

5. Caracterizam-se estas pilhas, seis meses após sua construção, por uma força eletromotriz elevada, em alguns casos, mais de 100 microvolts acima da normal, embora a concordância entre os elementos de cada grupo seja boa. A força eletromotriz dos elementos com eletrólito ácido é, também, acima da normal.

6. A constância da força eletromotriz dessas pilhas, no período de três meses em que têm estado em observação, mostrou-se em geral boa; em poucos casos, somente, aparecem diferenças, entre observações sucessivas, de várias partes por 100.000.

7. Em janeiro de 1945 a força eletromotriz dos diversos grupos de característicos idênticos de construção apresentavam os afastamentos figurados no quadro seguinte.

Grupo	F. e. m. média do grupo, V	Afastamento máximo (μ V):	
		Dos resultados isolados em relação à média de cada grupo	Das médias dos grupos em relação a f.e.m. padrão
81 a 85	1,018331	48	32
91 a 95	1,018364	16	64
101 a 105	1,018336	6	36
111 a 115	1,018358	12	58
121 a 125	1,018417	7	117
130 a 139	1,018430	20	130
151 a 155	1,018302	8	2
161 a 165	1,018416	16	116
171 a 175	1,018416	6	116
181 a 183	1,018416	6	116
201 a 204	1,018355	5	55
211 a 213	1,018320	70	20

Verifica-se, portanto, que o emprego de qualquer dos elementos construídos como referência na medida de uma força eletromotriz, assegurava a reprodução do padrão com uma incerteza de 1 parte em 10.000.

C — Observações gerais:

8. De um modo geral, a utilização de constituintes submetidos a diferentes tratamentos de purificação, foi sem influência aparente.

9. A adição de sulfato de cádmio monohidrato ao sistema contendo $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ não afetou a força eletromotriz em grau apreciável.

10. A presença de ácido sulfúrico na solução de sulfato de cádmio saturada, reduz notavelmente a solubilidade do sulfato mercurioso no eletrólito, contribuindo assim, indiretamente, para diminuir a supersaturação do despolarizante, responsável segundo alguns autores, pela histérese.

11. Forças eletromotrizes anormais correspondem, em geral, à resistências internas anormais. Considerando-se que aos cristais de sulfato de cádmio cabe papel saliente na resistência interna, as condições dessa fase parecem afetar a constância e reprodutibilidade da força eletromotriz.

12. Na construção da pilha de Weston, a utilização de produtos químicos puros, de fabricantes reputados, é suficiente para assegurar reprodutibilidade satisfatória.



Of.
1946