

nambuco a cor , que declara a presença de hum alkali , e que adquire huma intensidade muito sensível , quando se deixaõ seccar ao ar os papeis , que tem sido imbebidos nelle.

Alem disto , basta que haja afinidade e combinação , para ser necessario que haja hum ponto de saturação : e se se pergunta porque razão elle se não manifesta em algum tempo por huma neutrallização perfeita , he evidente que isto vem tambem da afinidade do sal neutro com a base , afinidade que pôde ser tal , que formada hum vez esta sobre-composição , o acido restante não seja mais capaz de a vencer para se saturar da sua parte : ou , se se quer assim , que esta afinidade se ache entãõ impedida pela sòmma das forças , que lhe oppõe de huma parte o sal neutro , que se unio ao alkali , da outra a agoa que retém o acido mesmo , ainda que com huma potencia muito inferior , quando ella obra sem concurso.

Eu não quero dissimular quanto este systema parecerá novo ; mas isto não he sennaõ , porque se não tem seguido com affaz de attenção o que se passa em huma infinidade de circumstancias. Não será qualquer segura-

mente mais admirado desta explicação, do que fui eu mesmo, quando observei a primeira vez, que o tunstite ammoniacal mudava no mesmo instante para verde o papel corado pelo succo de malva, e para vermelho o papel tingido pelo tornesol. (*Veja-se ACIDO TUNGSTICO.*) Bergman tinha ja notado, que o oxalto calcario, ou o sal formado pela uniaõ do acido do açucar com a cal, mudava em verde o xarope de violas, no qual se fazia digirir, (*Dissert. VIII. §. 9.*) e fente-se quanto esta observação approxima este sal do mephito calcario. Para fazer esta comparação ainda mais decisiva, eu preparei de proposito o oxalto calcario, lançando agoa de cal em o acido oxalico, sendo o licor ainda manifestamente acido, filtrei para separar o sal que se tinha precipitado, humedeci huma só vez este sal com agoa destillada para tirar o acido livre, e tendo-o posto em digestão em o xarope de violas, achei ao fim de algumas horas, que elle tinha completamente passado a verde; o que não deixava alguma duvida; de que este sal se tinha formado com excessõ de base em hum excessõ de acido.

A estes factos ja affaz concludentes, eu ajuntarei hum ultimo, que naõ admittre, ao que me parece, alguma objecçaõ. Sabia-se, por exemplo, que o vitriolo de soda he igualmente dispõsto a crystallizar com excessõ de soda, e com excessõ de acido: tinha eu mesmo achado em o commercio o que se chama *Sal de Glauber* humas vezes mudando para vermelho, outras para verde o papel cõrado pelos petalos das malvas, e quasi nunca perfeitamente neutro: poderia imaginar-se facilmente, que isto vinha da falta de exactidaõ na sua preparaçaõ, assim como tinha sustentado Baumé contra Rouelle, por occasiaõ da Memoria deste ultimo sobre a crystallizaçaõ dos saes com excessõ de acido; (*Mem. da Acad. Real das Scienc. ann. de 1754, pag. 572.*); mas quando dous homens taes como Rouelle e Mr. Baumé naõ poderaõ concordar sobre hum facto de experiencia taõ simples, póde suspeitar-se, que se tracta menos de verificar, qual dos dous fez mal a operaçaõ, do que de descobrir algum dado, que lhe faltava para concluir as suas observaçoẽs, dirigindo-as para o mesmo fim. Este pensamento,

que

que raras vezes me tem enganado , me obrigou logo a trabalhar de novo nesta materia , em vistas differentes , e a soluçãõ do problema se me appresentou do modo o menos equivoco em huma das mesmas experiencias , de que Mr. Baumé se tinha servido contra Rouelle ; (*Chim. Experimental* , tom. 2. pag. 198.) mas da qual elle não tinha precebido todas as circumstancias.

Eu preparei o vitriolo de sôda , segundo o methodo de Lemery , e dos antigos Chemicos , isto he , procurando o ponto exacto de faturaçãõ do acido pela sôda ; o licor evaporado ao ponto conveniente dêu pela refrigeraçãõ bons crystaes , que redissolvidos em agoa destillada , não causáraõ com effeito alguma alteraçãõ ás cores vegetaes. Em a diffoluçãõ destes mesmos crystaes lancei algumas gotas de acido vitriolico puro , e pôs a evaporar como antes ; eu obtive pela refrigeraçãõ taõ bons crystaes , como a primeira vez ; tirei-os do licor , (que era manifestamente acido ainda) passei-os simplesmente por agoa destillada , e os pôs a enxugar sobre o papel pardo , em huma casa onde a temperatura não

era

era acima de 15. grãos. Tres dias depois , estes crystaes se acháraõ cubertos de huma efflorescencia branca que os fazia opacos : tornei a dissolver huma porçaõ delles em agoa destillada fria , esta dissoluçaõ naõ tornava vermelha a tinctura de tornesol , ella naõ alterou senaõ muito fracamente o papel tingido com a curcumá : mas o papel tingido com o fernambuco tomou huma cor puxando ao azul ; e o papel tingido pela malva , tomou huma cor verde muito dicidida , cuja intensidade se augmentou ainda quando foi secco ao ar.

Eis-aqui logo ja alguns exemplos bem caracterizados da sobre-composiçaõ de hum sal por hum dos seus principios , a pesar da presença do outro ; e eu naõ duvido que elles venhaõ a ser muito numerófos, quando advertidos da possibilidade deste phenomeno procurar-mos menos negligentemente os seus vestigios. Talvez mesmo, que a maior parte dos saes terreos , e dos precipitados insoluveis venhaõ a introduzir-se nesta classe : póde-se ao menos ter Por certo desde agora , que esta sobre-composiçaõ he a verdadeira chave destas affinidades pertendidas reciprocas , que me tem conduzido a esta discussaõ

Tra-

Tractando da faturação relativamente á determinação das afinidades, eu não posso dispensar-me de me explicar ainda sobre alguns principios estabelecidos por dous Auctores de grande pêsô.

O celebre Macquer, (na palavra *Saturation*) propõe o distinguir *Saturação absoluta*, ou a diminuição maior ou menor da tendencia á uniaõ em geral, que experimenta huma substancia, pela sua combinaçaõ com outra: e *Saturação relativa*, o grão desta diminuição comparado com aquella, que resulta de outra composiçaõ. Ainda que esta distincçaõ não toque ao principio, que eu tenho estabelecido sobre a identidade constante do ponto de faturação de dous cõrpos hum pelo outro; ella suppõe com tudo, o que se pôde dizer com alguma exactidaõ, que a potassa, por exemplo, he mais faturada pelo acido muriatico que pelo acido acetoso: o que não he totalmente exacto, não devendo a palavra faturação exprimir senaõ o equilibrio das forças, que concorrem actualmente, e podendo o equilibrio de hum grão com hum grão ser tão perfeito, como o de hum quintal com outro quintal.

tal. Esta reflexão se applica igualmente ao que o Auctor accrescenta, que ainda que haja huma grande afinidade dos acidos com a agoa, dos acidos com os acidos, dos metaes com os metaes &c., a sua uniaõ não he quasi senão *huma mistura muito exacta e muito intima hum estado medio entre a simples mistura, e verdadeira combinaçãõ.* Esta linguagem não se conforma com os principios, que elle mesmo tem expõsto n'outro lugar sobre as affinidades: não he huma propriedade destruida ou conservada, que nota o termo em que começa a attracção chimica: na simples mistura não ha nem contacto, nem equiponderancia, nem força superior á gravitação physica, e todas estas condições se encontraõ em a mais fraca combinaçãõ, do mesmo modo, que na mais forte.

A segunda opiniaõ, que me resta para examinar, he do celebre Kirwan, em a Memoria, que eu citei precedentemente.

Quando hum acido (diz elle) he combinado com huma quantidade de huma base qualquer, menor do que aquella, que elle pede para a sua perfeita faturaçãõ, o grão de afinidade

dade, que este acido tem com a quantidade de base, que lhe falta, he em ralação desta mesma quantidade com a quantidade total de base, que elle pôde tomar. Se se admite, por exemplo, que 100 gr. de acido vitriolico possa dissolver 110. gr. de cal, e que elles não tem mais que 55 gr., o gráo de afinidade do acido com os outros 55 gr. será ametade do gráo de afinidade total; porque 55 he ametade de 110, que 100 gr. d'acido pedem para a sua faturação; mas o gráo d'affinidade, que o acido tem com a parte da base, que lhe he combinada, he igual ao gráo de afinidade total.

Eu não me occuparei senão na ultima Secção deste paragrafo da questão sobre saber, se, como pensa Mr. Kirwan, a quantidade de base necessaria á faturação de huma quantidade dada de hum acido, está em ração directa da sua afinidade com esta base; mas qualquer que seja o modo de calcular a potencia das afinidades, o systema que eu venho de expôr, me parece igualmente contrario tanto a observação, como á theoria.

Elle he contrariado pela observação. Se

fosse verdade, que hum acido retivesse ametade da base, que elle póde tomar, com a mesma força, que elle exerceria sobre a quantidade total, seguir-se-hia necessariamente que o excesso de acido não deveria jámais separar-se de hum sal qualquer, soluvel, ou não soluvel; porque não ha meio de conceber, que elle tenha repartida a força de uniaõ quando cessa de ser unido: ora, esta separaçãõ he manifesta em huma infinidade de circumstancias. Lancem-se, por exemplo, algumas gotas de agua de cal em o acido oxalico em licor, ver-se-ha bem depressa ajuntar-se no fundo do vaso huma materia branca solida, que he o oxalto calcario: com tudo o licor, que sobre-nada, que se deixa separar pela simples filtraçãõ, he ainda mui fortemente acido; a totalidade do acido não estava logo unida á porçãõ de base que se lhe appresentou. Objectar-se-hia inutilmente, que este acido contem ainda huma parte do sal, que se formou, isto he evidentemente huma sobre-componçãõ deste sal com o excesso do seu acido, e vê-se a prova em que o alkali, mesmo caustico, precipita, não a cal, mas o sal dissolvido; o que não aconteceria se o acido

do fosse retido pela afinidade superior da cal.

Este systema não se conforma melhor com os principios physicos das affinidades ; porque se se não pôde duvidar , que a sua potencia procede da attracção , e que ella seja consequentemente sempre proporcional á sômma dos contactos , he impossivel imaginar , que huma quantidade de materia , metade mais pequena , possa fornecer outros tantos pontos de contacto , isto he , occupar o mesmo espaço que huma quantidade metade maior da mesma materia. Além disto, sendo em as combinações tudo reciproco , seria necessário suppôr tambem , que 110 gr. de cal poderiaõ unir-se com 50 gr. de acido , e que a porção de acido , que faltava , não seria mais attrahida fenaõ com huma afinidade igual á metade da afinidade total. Resultaria finalmente, que as affinidades seriaõ infinitamente variaveis , que ellas mudariaõ perpetuamente , segundo as quantidades respectivas do dissolvente , e da base ; ao mesmo tempo que as propriedades geraes da materia , as leis physicas as mais certas nos indicaõ , que estas affinidades não são mais que relações , que não podem depender das quantidades , que de-

vem

vem ser tão constantes entre dous mesmos corpos, como a figura e a densidade das suas moléculas; ao mesmo tempo que nós vemos todos os dias, sobre tudo na classe dos saes, compósitos neutros separar-se por simples crystallizaçõ do excesso do seu dissolvente, ou da sua base, e que quando isto não acontece, este novo effeito reconhece huma causa nova, na afinidade de sobre-composiçã.

Assim, esta sobre-composiçã de hum sal, ou de huma dissoluçã, pelo excesso de hum dos seus principios, que Lemery, Rouelle, e alguns outros começáraõ a suspeitar, que Bergman procurou o primeiro reduzir ás leis da afinidade, fornece huma explicaçã satisfaciente dos phenomenos, que tem mais embaraçado os Chimicos, e de que muitos se tem obstinado por muito tempo a duvidar: tanto elles lhe pareciaõ apartar-se da ordem natural das cousas. (*Veja-se a Chim. de Mr. Baumé, tom. 2. pag. 190. e seguintes*).

Poderá causar admiraçã, que fallando das afinidades, que se tem chamado reciprocas, eu não tenha feito mençã da decomposiçã do muriato ammoniacal pela cal, e da decom-

posição do muriato calcario pelo ammoniaco, assim como de outros muitos phenomenos analogos, os quaes até estes ultimos tempos os melhores Chemicos tem reputado como exemplos desta especie de afinidade. (*Mr. Baumé no log. cit. pag. 102.*) Mas Bergman fez ver, que esta correspondencia de effeitos não era mais, que apparente; que em hum dos pretendidos casos reciprocos havia huma quarta substancia, que dava lugar a huma afinidade dobrada ou por concurso. Quando se soube distinguir a cal do mephito calcario, e o ammoniaco do mephito de ammoniaco, não houve mais difficuldade em conceber, porque huma destas substancias não obrava absolutamente como a outra.

A correspondencia he hum pouco mais notavel na calcinação, e reducção dos metaes, pela descarga electrica; pois que as circumstancias são as mesmas, á excepção do gráo de calor, e que não ha hum maior numero de substancias em acção em hum caso, do que em outro: ou se attribua a calcinação, como os Stahlianos, á separação do phlogisto, ou se explique, com Mr. Lavoisier, só pela com-

bi-

binação da base do ar vital com o metal ; esta differença com tudo do gráo de calor , assim como observa Mr. Van-Marum , basta para dar razão dos dous effeitos oppóstos. Este factio confirmou pelas suas bellas e numerosas experiencias , o que se suspeitava ja , que nestas calcinações , e reducções alternativas , não se passa outra cousa diversa do que succede , quando se calcina o mercurio ao gráo de calor necessario para o fazer ferver , e que se expõe a cal assim formada , a hum calor muito mais forte , tal como aquelle , que amolece o vidro. (*Continuation des exper. &c. Chim. 4. n. 8.*) Em o primeiro caso , o mercurio exerce toda a sua afinidade com o principio acidificante , base do ar puro ; em o segundo , esta afinidade he vencida pela afinidade da materia do calor com este principio , e a sua uniaõ regenera o ar vital. Nós veremos , que estas alternativas são muito mais frequentes do que se imagina. He assim , por exemplo , que á temperatura da via humida o acido boracico abandona a cal ao acido muriatico ; quando ao calor da distillação , a cal deixa o acido muriatico para se unir ao acido boraci-

co. Aqui, he o acido muriatico que faz as funcões da base do ar vital nas calcinações e reduções metallicas; a afinidade do acido muriatico com a cal vence a do acido boracico, quando a materia do calor não he affaz abundante para lhe dar a fórma, e as propriedades de hum compôsto gasôso. Em o caso contrario, a afinidade do acido muriatico com a cal se enfraquece, a ponto de se tornar inferior á do acido boracico: não ha logo realmente alguma differença nas duas espécies.

Para accommodar esta explicação aos principios exactos de Stahl, seria preciso dizer, que o phlogisto pôde ser tirado ao metal pelo ar, em huma temperatura media, e que elle lhe he restituído pelo calor mesmo, a huma temperatura muito mais elevada; mas seria bem superfluo examinar, sobre que fundamentos se poderiaõ estabelecer todas estas conjecturas; quando he bem demonstrado, que o ar vital se fixa nas caes metallicas. De sóte que, quando se quizesse admittir nestas operações o concurso do phlogisto, segundo o fyστημα de Mr. Kirwan, não seria sempre mais, que na afinidade mesma da base do ar vital
com

com a materia do calor , que se poderia achar a verdadeira soluçãõ do problema , de que se tracta.

Affim , nós devemos ter daqui em diante por constante , que não ha affinidade reciproca no sentido , em que esta distincçãõ tem sido admittida ; que não se tem sido conduzido a esta opiniaõ , senãõ porque se não tem conhecido as verdadeiras circumstancias das operações : em huma palavra , que não he jamais a affinidade de hum mesmo corpo com hum mesmo corpo , que produz effeitos differentes , ou mesmo contrarios.

Eu terminarei esta Secçãõ por hum breve resumo dos principaes caracteres , que podem fundar huma divisaõ methodica das affinidades , e que o numero , e a extensaõ das discussões poderiaõ fazer perder de vista.

1.º *Dous corpos da mesma natureza* , ou simples ou compósitos , se unem , e formaõ hum todo taõ homogeneo como hum dos dous antes da uniaõ ; isto he , o que nós chamãmos *affinidade d'aggregaçãõ*.

2.º *Dous corpos de natureza diferente* , ou simples ou compósitos , se unem , sem que a sua

primeira composiçaõ , se elles faõ compósitos , experimente alguma mudança : esta he a *afinidade de composiçaõ*.

De tres córpos , que se podem igualmente suppôr ou simples ou compósitos , com tanto que a sua composiçaõ actual não mude , e que se encontraõ em condições proprias a favorecer o contacto , dous se preferem, e se combinão , deixando o terceiro em liberdade. Isto não he tambem sennaõ *afinidade de composiçaõ*; ou estes tres córpos tenhaõ sido mettidos separadamente na mistura; ou dous d'entre elles tivessem sido precedentemente combinados , e esta combinaçaõ venha a ser destruida pela *afinidade superior do terceiro* , o que se chama precipitaçaõ.

Tres ou mais córpos , appresentados em contacto , se unem de maneira , que não formaõ mais , que huma só massa homogenea: he sempre a *afinidade de composiçaõ* , que determina o producto ; mas unindo primeiramente duas partes entre si , depois huma terceira ao compósito das duas primeiras , e assim successivamente.

3.º *Dous córpos* , que não são susceptiveis de

de entrar em a mesma combinaçãõ, o vem a ser quando hum delles tem sido antecipadamente ou decompõsto, ou sobre-compõsto: em os dous casos a afinidade de composiçãõ, que produz a uniaõ, toma o nome distinctivo de *afinidade dispõsta*.

4.º *Sendo dous ou mais compõstos* põstos em circumstancias proprias a pôr em acçãõ as afinidades respectivas das suas partes componentes, ou ha troca, e novos productos, sem que se possa assignar a afinidade mais poderõsa, que os determina; ou as primeiras composições se conservaõ contra a ordem indicada pela afinidade superior de hum principio de hum dos compõstos com hum principio de outro. Nestes dous casos nós dizemos, que nãõ sãõ as relaçoẽs d'afinidade de hum corpo para outro, mas as *afinidades por concurso*, o que se chama *afinidades dobradas*; em huma palavra, as sõmmas de todas as afinidades conspirantes, que se devem considerar para dar razaõ destes phenomenos.

5.º *Sendo dous corpos* apresentados hum ao outro, o compõsto, que resulta, se sobre-compõe com huma porçãõ superabundante de

hum dos seus principios : esta tendencia á sobre-composição he algumas vezes tão forte, que vindo a concorrer com ella a menor affinidade de hum terceiro corpo, as proporções da primeira composição se achão mudadas, e o estado neutro destruido: esta tendencia pôde hir até produzir crystaes com excesso de base, em hum licor acido. Para distinguir esta potencia, nós a chamaremos *affinidade de hum compósto com excesso de hum dos seus principios*, ou para abreviar, *affinidade de excesso*; o que bastará, sem duvida, a fuscitar a sua idêa, quando ella tiver sido huma vez bem comprehendida. Por mais paradoxas, que pareçaõ estas proposições, eu não receio de as ver metter em questaõ á vista das provas, que eu tenho dado; e se ellas são bem fundadas, sem difficuldade se convirá, em que ellas devem formar hum dos elementos dos mais importantes do calculo das affinidades.

Depois de ter determinado o que constitue affinidades de huma ordem differente, relativamente ao seus productos, resta-me considera-las relativamente ao modo de calcular a potencia, de que estes productos não são senão effei-

effeitos ; mas eu devo apresentar antes o que os Chimicos tem chamado as *leis d'affinidade*, e que dependem ainda de mais perto da materia, que eu venho de tractar.

SEGUNDA SECÇÃO.

Das leis d'affinidade.

ALGUNS Chimicos tem apprehendido reduzir a hum systema geral as observações dos phenomenos d'affinidade, para daqui deduzir hum certo numero de principios ou de leis constantes, que sempre presentes ao espirito podessem representar-lhes habitualmente as verdades fundamentaes, proprias a espalhar a luz d'analogia sobre os factos os mais obscuros. Nada seria sem duvida mais vantajôso, mas deve-se ter visto por tudo o que precede, quanto resta ainda de indagações que fazer, antes de chegar a este fim. Eu não tomarei pois destas generalidades senão aquellas, que são mais certas, e cujo numero he assaz limitado, ainda que ellas não mereçam talvez todas,

das , em rigor , o titulo de leis d'affinidade.

I. L E I.

*O*s corpos não tem acção entre si , se elles não são fluidos. He isto a traducção desta maxima: *Corpora non agunt , nisi fluida.* Ella pôde ser verdadeira , quando se limita a sua applicação a hum só corpo considerado como dissolvente : assim he que se diz , que o acido tartarôso não obra sobre a greda , se elle não foi antes dissolvido na agoa. Mas como basta , para pôr em acção as affinidades , que hum dos corpos seja actualmente fluido , ou feito fluido por huma primeira composição , e que , neste caso , he indubitavel que o corpo solido não obra menos sobre o fluido , que este sobre o solido , nós evitaremos este modo de fallar , que pode induzir em erro , e diremos com mais verdade : *Não ha uniaõ cbimica , se hum dos corpos não hé bastantemente fluido , para que as suas moleculas obedeçaõ á affinidade , que as impelle da proximidade para o contacto.*

Mr. Wenzel , em os seus principios sobre as affinidades (§. 13.) , tinha feito menção da

an-

antiga maxima: elle tinha procurado estabelecerla pelo exemplo do tartaro acidulo de potassa, que não dissolve o alkali concreto, se não he elle mesmo primeiro dissolvido na agoa, e pelo do acido boracico, que não se une mais ao alkali concreto, se elle não he tambem feito fluido ou pela agoa, ou pelo fogo. O celebre Scheel em huma nota sobre esta passagem observou, que este principio era muitas vezes defectuoso, e elle dá por prova, que se se faz ferver o azul da Prussia e a greda em pó, se fórma o prussito de cal, ainda que a greda seja insolúvel na agoa. (*Crell, Jornal, &c. Part. 4. pag. 79.*) Por muita confiança que eu tenha na exactidão deste Chimico tão conhecida, eu confessei, que eu tenho sido inclinado a suspeitar, que elle podia ter-se enganado ou pela greda, que contem muitas vezes hum pouco de muriato calcario, ou pelo azul da Prussia mesmo, d'onde eu tenho algumas vezes tirado, por simples lixiviação, hum verdadeiro licor de prova, quando elle não tinha sido edulcorado com cuidado. Eu repeti pois esta experiencia, tendo a precaução de fazer ferver primeiro a agoa destillada sobre a greda,

e sobre o azul da Prussia; o resultado confirmou plenamente o que Scheel tinha observado. Finalmente, não se deve concluir nada deste facto, contra a lei comprehendida nas expressões, que nós lhe temos dado; pois que nesta operação he preciso sempre fazer entrar a agoa, mesmo ajudada do calor da ebullição. Póde-se conjecturar, que estas duas substancias que nós reputámos insolúveis na agoa, porque ellas não deixaõ vestigios bem sensiveis da sua presença, se dissolvem com tudo em muito pequena quantidade; e he facil de conceber, que huma vez começada a dissolução, passando a porção dissolvida bem depressã a outra combinação, pela sua acção sobre o outro corpo concreto, a agoa deve tomar huma porção nova do primeiro, e produzir assim successivamente o mesmo resultado d'affinidades, como se huma das substancias tivesse sido applicada toda inteira no estado fluido. Acrescentemos, que não he impossivel tambem, que duas substancias absolutamente insolúveis na agoa, quando ellas se achão separadas, vindo a encontrãr-se neste fluido, nelle exprimentem hum principio de dissolução, em virtude das
affi-

affinidades mefmas, que tendem a reuni-las em hum compôfto foluvel. Eu efpero bem , que esta possibilidade ferá contetada pelo maior numero dos Chimicos, imbuidos nas antigas maximas, mas elles confellarám ao menos, que hum phenomeno defta importancia , que abri-rá hum ramo novo á industria das combina-ções , mereçe bem que fe advirta de procurar as fuas provas , e ifto he tudo o que eu me proponho. Ter-fe-hia acreditado , que a fraca acção da materia colorante da violêta podesse influir na folubilidade de hum fal ? E nós temos visto com tudo na Secção precedente , que o oxalto de cal , infoluvel por fi mefmo na agoa , (mefmo por meio do açucar) fazia verde o xarope de viólas pela fimples dige-ftação fria. Eu verifiquei, que fe occafionava huma fimilhante alteração ao xarope de viólas , desfazendo nelle a greda , o cremor de cal , e mefmo o fpato peſado , que ferá por confe-quencia neceffario pôr no numero dos faes com excesso de bafe , e que formarám prova-velmente huma claſſe muito confideravel. Estas obſeruações nos mettem em caminho de tentar novas applicações uteis deſte reagente.

(veja-fe, REACTIVO.)

Mr.

Mr. Beddoes, em as suas notas sobre a Taboa das affinidades dobradas de Bergman (pag. 37.), refere huma experiencia que parece tambem provar, que a solubilidade póde ser determinada pela mais fraca affinidade. Este Sabio teve em digestão o prussito de potassa em licor sobre o vitriolo de chumbo pulverizado; decantado o licor, elle edulcorou o residuo, e lançou-lhe em cima o acido acetôso; este acido se carregou de huma porção de chumbo, pois que, depois de ter sido filtrado, dêo hum precipitado branco pela addição do acido vitriolico, ou do acido muriatico; logo o vitriolo de chumbo tinha sido decomposto pelo licor prussico. Mr. Beddoes não chegou a decompor do mesmo modo o spato pesado, e isto deve parecer tanto mais admiravel, quanto tem sido bem verificado em ultimo lugar, pelas experiencias de Mr. Stouth, (*Crell, Annal.* 1787. *Part.* 1. *pag.* 104.) que a barota era precipitada das suas dissoluções pelo prussito de potassa. He bom de observar com tudo, que Mr. Beddoes não diz ter empregado a trituração, como eu fiz, para o xarope de violas. Por ul-

timo, quando esta manipulação não produzisse nada em hum caso particular, a razão provavel da differença se appresenta naturalmente ao espirito daquelles, que sabem, que a decomposição dos prussitos exige o concurso de muitas affinidades, e que assim o estado de sobre-faturação do acido em o spato pesado pôde deixar a preponderancia ás affinidades quiescentes.

II. L E I.

A Affinidade não tem lugar senão entre as mais pequenas moleculas integrantes dos corpos. Esta he huma das leis mais geralmente adoptadas, e ella não exige grandes explicações, depois do que nós temos dito em o principio deste artigo, para estabelecer a differença entre a attracção das massas sobre as massas, e a attracção que as moleculas exercem humas sobre as outras, que he propriamente a affinidade.

Deve-se observar, que esta lei convem tambem á affinidade de aggregação como á affinidade de composição; porque dous globulos de hum mesmo fluido não se attrahem sómente no contacto de hum dos seus pontos, forma-se

se huma nova massa de todas as moleculas integrantes respectivamente attrahidas huma pela outra. A força he logo absolutamente a mesma, que na afinidade de composição; ella se exerce sómente sobre hum sujeito de natureza semelhante; quando a afinidade de composição suppõe dous sujeitos diferentes.

Spielman disse, que *os corpos dissolventes não se uniaõ aos menstrosos, senão em tanto que elles eraõ resolvidos em os seus elementos.* A tomar esta proposição á letra, seguir-se-hia, por exemplo, que hum sal neutro não poderia unir-se á agoa, senão depois de ter sido reduzido em as suas partes constituentes, o que não he de algum modo exacto; vê-se pelo contrario muito claramente, que he a afinidade do compôsto, e não a das suas partes componentes, que produz a uniaõ. Para evitar a este respeito toda a confusão, eu tenho especificado nesta lei *as mais pequenas moleculas integrantes*: concebe-se desde entãõ que ellas podem ser ou simples, se os corpos são simples; ou compôstas, se os corpos são compôstos; mas que no ultimo caso, ellas se suppõe não exprimentar alguma decomposição; de

de outra sorte ellas cessariaõ de ser partes integrantes do compõsto.

Esta distincção fica sendo ainda mais importante, depois que eu tenho feito ver, que havia saes, que se formavaõ com excesso de base, mesmo em excesso do seu acido; porque he evidente, que aqui saõ as moleculas do sal ja saturado, e naõ as moleculas dos seus elementos, que exercem a sua afinidade sobre huma porção de base.

Daqui se segue, que em o sentido stricto, e litteral, naõ ha afinidade entre muitos corpos; assim, na alliage de muitos metaes, o ultimo que se ajunta, naõ se une á massa em virtude da afinidade, que elle tem com cada hum dos metaes, que ahi existem, ou com algum delles em particular; mas em virtude da sua afinidade com o compõsto actual de todos; de outra sorte elle se uniria a huns, e deixaria os outros.

III. LEI.

Estes principios nos conduzem a estabelecer por terceira lei que: *Naõ se deve concluir da*

affi-

*affinidade de huma substancia com outra, para a
affinidade do composto destas substancias com hum
ou outro por excesso.*

Para fundar esta lei, bastará trazer á lembrança a explicação, que eu tenho dado n'outro lugar, depois do Illustre Bergman, da decomposição parcial do vitriolo de potassa pelo acido nitrôso. Pois que o acido nitrôso não pôde tirar a base, que tem o acido vitriolico no gráo de faturação, e que elle tira esta mesma base, quando em lugar de ser unida ao acido vitriolico, ella não he unida senão ao vitriolo, segue-se que as affinidades não são iguaes em os dous casos.

O que nós vemos tão manifesto neste exemplo, tem provavelmente lugar, ainda que de hum modo menos sensível, todas as vezes, que a decomposição pára, sem que o mesmo agente possa, em as mesmas circumstancias, separar alem de huma porção determinada de hum principio qualquer. A applicação desta III. lei nos advertirá de não dar hum valor semelhante a affinidades, que são muitas vezes muito desiguaes.

IV. LEI.

A Affinidade de composição não he efficaz, senão em tanto que ella excede a affinidade de aggregação.

Concebe-se facilmente, que o ouro não seria dissolvido pelo mercurio, se as moleculas do primeiro destes metaes fossem mais attrahi-das sobre si mesmas, do que pelas moleculas do mercurio, e reciprocamente. He logo verdade, até hum certo ponto, que a affinidade de composição, e a affinidade de aggregação são duas forças contrarias; mas isto não deve entender-se senão em o mesmo sentido, em que as affinidades quiescentes são forças contrarias ás affinidades divellentes, e sem deixar alguma inducção, que estas forças differem essencialmente por sua natureza. Deve-se ter, pelo contrario, por constante, que a aggregação não resiste á composição das moleculas do aggregado, senão como huma composição preexistente faz obstaculo a huma combinação, que se obraria sem ella. Sabe-se que o ferro, e o mercurio não podem unir-se a ponto de haver dissolução; sem que isto succeda porque não haja huma força d'attracção, mes-

mo fenível , como eu tenho feito ver , entre estes dous metaes ; mas porque ella he inferior áquella , que reune as moleculas de hum dos dous. O mercurio não dissolve mais a cal de ouro , porque de huma parte ella não pode tira-lo á substancia , que o põe em estado de compôsto, e que de outra parte , a aggregação do mercurio se acha superior á sua afinidade com este compôsto : o mesmo he da cal de mercurio , porque , conforme a II. lei , não são as puras moleculas metallicas , que exercem entãõ a sua afinidade com moleculas semelhantes ; mas as moleculas integrantes de hum compôsto , que he para o corpo simples hum ente differente , em tanto que elle não pôde romper a prisaõ , que o une ao outro corpo. Não se acha logo , analysando todos estes effeitos , mais que hum só e mesmo principio ; huma tendencia geral á uniaõ ; o equilibrio , ou o excessõ desta potencia ; em huma palavra , relações d'affinidade.

Isto he huma consequencia directã da lei , que eu venho de estabelecer , que quanto mais forte he a afinidade de aggregaçãõ , mais poderõsa deve ser a afinidade de composiçãõ ,

para

para haver de romper esta aggregação; mas eu não creio, que se possa daqui concluir ulteriormente, que a ultima he tanto mais forte; quanto a primeira he mais fraca; ella he somente mais *efficaz*: o que he bem differente; pois que a expressão da potencia fica a mesma; e que a sua efficacia não depende senão da diminuição do obstaculo.

Sabe-se em geral, que se favorecem as combinações em relaxando a aggregação dos corpos pelo calor, algumas vezes mesmo em os pulverizando, e que estas preparações são muitas vezes necessarias para determinar as affinidades de composição. He bem evidente, por exemplo, que o mercurio sólido tem huma maior afinidade de aggregação, que o mercurio flúido; que as moléculas d'agua adherem muito mais entre si, quando ella está em estado de gelo, do que quando he no estado de liquido; muito mais quando he liquida, que quando he em vapor. Mas vai-se muito mais adiante, e se imagina commumente, que a força d'aggregação de hum flúido he sempre inferior á força d'aggregação de hum sólido qualquer. Ora parece-me, que isto he

mais huma opiniaõ de habito, do que huma verdade estabelecida. Com effeito, eu não vejo sobre que fundamento se poderia affirmar, que a aggregaçã do mercurio he mais fraca, que a aggregaçã de hum sal, de huma cal metallica, ou de huma terra friavel: em segundo lugar, se esta regra fosse exacta, seguir-se-hia, que a afinidade de composiçã deveria ser tanto maior, e a combinaçã tanto mais intima, quanto os corpos fossẽm mais fluidos, e a sua aggregaçã mais diminuida. Ora o contrario succede em huma infinidade de casos. Applique-se o calor a huma mistura de agoa e acido, de agoa e alcohol, (que sãõ verdadeiras combinações por afinidade) não se faz mais, que augmentar-se o seu estado de rarefacçã, e com tudo he este hum meio de os separar: o mesmo he das caes metallicas, ás quaes só a acçã do fogo tira o principio acidificante, e de todos os compóostos solidos, dos quaes huma parte he mais fixa do que outra. Resultaria finalmente, que os fluidos os mais subtíz, as substancias gasosas principalmente, deveriaõ exercer, huma sobre outra, huma acçã mais notavel no estado de condensaçã ou de fluidez,

dêz , por mais fraca que fosse , alias , a sua affinidade : isto está bem longe de se conformar com a observaço. O ether mesmo tem menos disposiçaõ a unir-se com a agoa , do que com hum corpo resinoso concreto ; a maior parte dos gás naõ formaõ já mais combinaçoẽs bem intimas , a julgar por este principio , que quanto mais dous corpos se unem intimamente , mais elles deixaõ separar de calor.

Remontando aos verdadeiros principios , percebe-se bem depressa , que naõ he sempre a intensidade d'aggregaçaõ , que faz a affinidade nulla , ou a sua fraqueza , que a faz efficaz ; mas que esta efficacia depende sobre tudo daquelle grão de attracçaõ , que produz a combinaçaõ , e que conserva a equiponderancia. Temos a prova disto em que muitas substancias saõ dissolvidas , senaõ taõ promptamente , ao menos taõ complectamente , em massa de aggregado , como quando ellas tem sido attenuadas por alguma preparaçaõ. Ve-se (tambem) a prova , em que se vêm todos os dias separar dous fluidos , huma violenta agitaçaõ dos quaes tinha rompido , por alguns instantes , ou ao menos consideravelmente enfraquecido a sua

aggregação. Deve-se acrescentar, o que hé ainda mais importante, que a materia do calor tem élla mesma as suas affinidades: élla deve logo ser considerada como outra qualquer substancia actualmente flúida, que não relaxa a aggregação de hum corpo sólido, senão porque élla se combina com elle. Assim; da mesma sorte que a agoa, que em tantas occasiões favorece a acção das affinidades, produz algumas vezes hum effeito opposto, e faz cessar huma dissolução em virtude da sua affinidade propria com o dissolvente (como na precipitação do spato pesado dissolvido em excesso do seu acido), deve acontecer tambem, que a materia do calor produza, segundo as circumstancias, hum e outro destes effeitos. *O primeiro*, apartando as moleculas de hum corpo, ao qual élla não adhere senão fracamente: *O segundo*, porque a sua combinação obra hum maior obstaculo a huma composição nova, do que a força de aggregação que élla fez cessar.

Seria por consequencia huma falsa maxima aquélla, que exprimisse, que em geral a affinidade de composição hé em razão inversa da affinidade

finidade de aggregaçãõ. Quanto mais importa determinar e comparar a intensidade de cada huma destas potencias, como sendo os elementos necessarios do calculo das forças divellentes e quiescentes; tanto mais se deve evitar de as representar por medidas exactas, o que succederiá infallivelmente, se se supposesse que huma augmenta rigorosamente na mesma proporçãõ, em que a outra diminue.

V. L E I

*D*Ous ou mais côrpos, que se unem por affinidade de composiçãõ, formãõ hum ente, que tem propriedades novas e distinctas daquellas, que pertencem a cada hum destes côrpos antes da combinaçãõ.

Mr. de Fourcroy, de quem eu tiro ésta regra, provou muito bem, que os antigos Chemicos se enganaraõ, quando avançaõ, que os compóstos participavaõ sempre das propriedades dos côrpos, que entravaõ em a sua composiçãõ, e que as tinhaõ medias entre as dos seus principios. Esta opiniaõ com tudo lhe parecia tão indubitavel, que elles annunciavaõ em consequencia as propriedades das partes componentes

mentos dos corpos, antes de as ter separado pela analyse. Hé assim que Stahl ensinava, que os fâes eraõ formados de agoa e de terra, porque elle se persuadia perceber nelles propriedades medias entre as destas duas substancias.

Esta doutrina tinha feito huma tal impressãõ, que ella se encontra até em os escriptos dos melhores Chemicos modernos. O celebre Macquer, depois de ter dito em termos muito energicos, que da adherencia das partes heterogeneas pela afinidade *resulta hum novo composto, que tem propriedades differentes das dos dous principios, de que elle hé formado*; torna em o mesmo artigo a esta pertendida maxima. Elle a adopta como *lei fundamental, muito geral, e de hum grande uso para reconhecer, mesmo sem decomposiçãõ, os principios, de que os corpos sãõ compósitos*; convindo inteiramente, que esta regra he sujeita a hum grande numero de restricções; que acontece muitas vezes, que a uniaõ faz desaparecer absolutamente algumas propriedades, ou faz apparecer novas; elle conclue: „ Que estas mudanças, que não dependem senãõ d'agregação, não sãõ ordinariamente affaz completas para fazer inteiramente desconhecer os
„ prin-

„ principios; e que assim ellas não embarçaõ,
 „ que a regra fique assaz geral para ser huma
 „ excellente guia em muitas indagações Chi-
 „ micas. „ (*Diction. Art. AFFINITE*).

Eu não devo dissimular, que este Sabio a
 exprímio em termos ainda mais indefinidos,
 do que todos aquelles, que o precederaõ; que
 elle a extendeo a todas as propriedades, taes
 como a fixidêz, a volatilidade, o pêso, a opa-
 cidade, a transparencia, a ductilidade, a du-
 reza, a fluidêz &c. e mesmo ds affinidades. Suppon-
 do, (diz elle) que se conheçaõ perfeitamente as pro-
 priedades dos principios de hum compósito, se pode-
 rá, examinando as propriedades deste compósito, re-
 conhecer quaes são os seus principios, quando me smo
 a analyse delle fosse impossivel.

Parece que esta regra foi rejeitada por
 Bergman; ao menos seria difficil de a conciliar
 com o que elle diz (*Dissertat. XXXIII. §.*
46.), que se achão algumas vezes em os com-
 pósitos propriedades, que não pertencem a al-
 gum dos seus principios.

Com effeito, para não fallar aqui sennão
 das propriedades mais geraes, daquellas, que
 se manifestaõ de hum modo mais sensível, co-

nhece-se huma alliage de tres metáes, que se funde a hum grão de calor muito inferior ao que exige o mais fusivel dos tres. Os vitriolos, os nitros, os muriatos alkalinos, não participão de nenhuma forte nem da acção dissolvente do acido, nem da causticidáde da base; o arsenico, passando ao estado de acido, adquire huma fixidêz que não convem nem a este metal, nem ao principio que o acidifica; o ferro, e a platina gozão separadamente de huma affaz grande ductilidáde: elles formão pela sua uniaõ a alliage a mais fragil; o acido tartarôso, e a potassa são muito soluveis na agoa; ella dissolve apenas huma quantidade sensivel de tartaro acidulo de potassa; a cor das cáes metallicas nem se assemelha á dos metáes, que as produzirão, nem do principio acidificante, que as tem posto neste estado: o enxofre e a potassa não exhalaõ ao ar alguma particula odorante, e o hepar, que resulta delles, he de hum cheiro insupportavel; pelo contrario, o acido odorante do benjoim forma com a cal hum sal, que não manifesta algum cheiro; ainda que elle não seja, senão como mascarado pela combinaçãõ, e não destruido; poder-se-há dizer com

verosimilhança, que a transparencia do gás acido fluorico permite de suspeitar nelle a presença do sílex? Aquelle que não tivesse conhecido mais que a pyrites, ou a cal de ferro, poderia elle ter a menor idéa do seu magnetismo? Finalmente, a densidade mesma, e a capacidade de calor dos compósitos são muitas vezes muito distantes do termo medio, que indicação as das suas partes componentes.

Seria facil de multiplicar estes exemplos, mesmo sem perder de vista a condição, que tenho julgado dever impôr-me de não os tomar senão em a classe dos factos, que não offerecem senão a uniaõ a mais simples, e sem que haja razão de crer, que alguma das partes componentes experimente ao mesmo tempo alguma alteraçãõ; condição sem a qual elles seriaõ sem duvida pouco concludentes.

Mas o que me parece fornecer hum argumento ainda mais decisivo, he a quelle axioma, que e u tenho estabelecido em outro lugar, como o fundamento de toda a saã doutrina em Chimica, que *naõ há corpos similbantes, senão aquelles, que tem todas as suas propriedades similbantes.* = Ora, se huma só propriedade diferente

rente bem verificada constitue hum corpo differente, fica invencivelmente demonstrado, que as propriedades commuas, ou medias de hum compôsto não pôdem, em qualquer numero que sejaõ, annunciar a verdadeira natureza dos seus elementos; pois que a afinidade, huma das propriedades as mais essenciaes, não pôde já mais ser semelhante, nem mesmo em relação das proporções da composição: resulta da nossa III. lei que esta desigualdade tem lugar até em a afinidade de excesso; isto hé, que a afinidade de hum compôsto para hum dos seus principios por excesso, differe muito sensivelmente da afinidade de faturaçõ destes principios hum pelo outro.

Finalmente, proscrevendo este erro antigo, deve-se ter cautela para não cahir em outro, rejeitando precipitadamente toda a analogia de propriedades entre o simples e o compôsto, quando ella se acha constantemente verificada pela observaçõ. Eu confessarei sem difficuldade com MM. Bucquet, e de Fourcroy, que a maior parte das propriedades medias, dadas em prova da opiniaõ de Stahl, não tem senão huma relação remota com as dos seus componentes

nentes , e que he impossivel não notar huma especie de violencia em as explicações , que os seus sectarios tem querido acommodar a este principio. Mas he por ventura menos evidente, que a fluidêz da agoa se manifesta ao primeiro golpe de vista em as dissoluções aquosas ; que toda a alliage offerece signaes muito apparentes do esplendor , do pêso , da solidêz das substancias metallicas ; que todos os sâes ammoniacâes participaõ , até hum certo ponto , da volatilidade da sua base ; pois que elles se sublimãõ , ou se decompõem pelo calor mais facilmente, do que os sâes formados do mesmo acido e de outra base &c. &c. &c. ? Tragamos tambem aqui á memoria aquelle pensamento engenhôso de M. Monge , que o dissolvente he aquelle dous dos corpos, que dá a sua forma ao outro : esta forma não he ella pois huma propriedade bem caracteristica, que se manifesta a pesar da composiçaõ , que he tanto mais sensivel , quanto o dissolvente he mais abundante , ou , o que he a mesma cousa em termos mais exactos , quanto a primeira dissoluçaõ he mais sobre-composta do excesso do dissolvente? Há alguns sâes com excesso de acido , outros

com

com excesso de base ; eu tenho feito ver, que alguns se formavaõ constantemente com excesso de base no meio do seu proprio acido : dado isto, há huma verdadeira combinaçaõ por affinidade com saturaçaõ determinada, e naõ huma alteraçãõ accidental ; esta composiçaõ conserva com tudo a propriedade de reagir sobre as cores azúes vegetaes, á maneira de hum só dos seus principios ; recusar-se-há logo de reputar nesta occasiãõ a alteraçãõ para vermelho como hum indicio da presença de hum acido ; e a alteraçãõ para verde como o caracter ordinario de huma substancia alkalina ?

Affim, para nos contermos nos justos limites, he sómente a generalidáde da these de Stahl, que deve ser rejeitada, e naõ a possibilidade de huma analogia de propriedades do simples para o compôsto, demonstrada de facto, em tantas circumstancias, que póde ser muito util para dirigir as nossas indagações ; em huma palavra, que se concilia perfeitamente com a lei, que nós adoptâmos : sendo certo, que a conservaçaõ de huma ou de muitas propriedades de hum corpo simples, seja em o gráo medio, seja acima ou abaixo deste termo, naõ

em-

embaraça de alguma forte para que o composto não seja hum ente differente, e que elle não possua em consequencia outras propriedades distinctas.

VI. L E I

E Xiste pelo que respeita ás affinidades huma condiçãõ de temperatura, que faz a sua acçãõ ou lenta, ou rapida, ou nulla, ou efficáz.

Tem-se notado há muito tempo a ésta parte, que as dissoluções se obraõ muito mais facilmente por meio do calor; mas se elle não disposesse os corpos á combinaçãõ, senão relaxando a aggregaçãõ das suas moleculas respectivas, seguir-se-hia, ou que elle não deveria influir senão sobre a duraçãõ da dissoluçãõ, ou ao menos, que as quantidades da materia dissolvida deveriaõ sempre ser na razaõ da temperatura; e isto não he desorte alguma conforme com a observaçãõ. Finalmente se o calor não affectasse já mais as affinidades senão deste modo, longe de que a sua accumulaçãõ podesse embaraçar huma combinaçãõ de dous corpos, ella deveria torna-la sempre cada vêz mais facil, di-

mi-

minuindo tambem cada vêz mais a força aggregativa das moleculas destes dous corpos.

Naõ he logo deste effeito do calor, que eu quero fallar aqui; tanto mais que elle entra em huma das leis precedentemente estabelecidas; he da differença em os resultados da affinidade dos mesmos corpos, que parece depender mais particularmente da temperatura; ou, para me exprimir mais claramente, da presença, ou da ausencia de huma certa quantidade de calor sensível, no momento que os corpos são presentados em contacto.

Bergman disse, que as verdadeiras affinidades dos corpos eraõ aquellas, que elles exerciaõ quando eraõ abandonados a si mesmos, e que hum violento grão de calor era huma causa externa, que rompia mais ou menos, e algumas vezes mudava totalmente as verdadeiras affinidades. (*Dissertat.* XXXIII. §. 4.) Eu naõ posso ser aqui do parecer deste grande Chimico, que considera como estranha á affinidade huma materia, que naõ pode proceder tambem senaõ por affinidade, que parece annunciar como huma propriedade geral da materia do calor accumulada diminuir a affinidade respectiva

dos

dos corpos, quando he constante que ella favorece, as mais das vezes, a sua acção, assim como elle mesmo reconhece; e que se acontece algumas vezes, que ella faça obstaculo a huma composição, que teria tido lugar sem esta accumulacão, ou a huma temperatura menos elevada, isto não procede realmente senão, ou da sua afinidade particular e mais poderosa com huma das substancias, que ella se apropria, ou de huma afinidade nova e superior, que ella determina pela sua presença. A explicacão destas duas causas dará huma idea clara do que eu entendo por *condição de temperatura*; ella servirá ao mesmo tempo a provar a verdade desta VI Lei, e a dirigir as suas applicações.

I. Pondo de parte a regra muito geral de Bergman sobre a influencia do calor, acha-se, que ninguem tem explicado melhor a differença das afinidades *pela via humida, e pela via secca*. Seja a afinidade de hum corpo A com o corpo $B = 6$, com o corpo $C = 5$; supponha-se ao mesmo tempo, que os corpos A e C sejam muito fixos, ou fõmente muito menos voláteis que B : he evidente, que á temperatura ordinaria A se unirá com B com exclusão de C , pela razão da differença

rênça de 6 para 5. Mas se se accumulâ a matéria do calor ao redôr destes três corpos, a tendência de *B* ao estado de vapores crescerá em huma proporção muito differente dos outros dous, por causa da sua afinidâde particular com esta materia do calor; e quando este corpo *B* tiver chegado ao termo de composiçãõ, que lhe deve dár a forma deste novo dissolvente; elle deixará o corpo *A*, e este, ficando livre, será obrigado a ceder á attracção de *C*, que fica sendo affaz poderôsa pela falta de *B*.

Tudo isto se pôde illustrar por exemplos familiares. Quando se misturaõ juntamente agoa, alcohol, e sal, á temperatura media; a agoa se une ao alcohol em virtude da sua maior afinidâde com elle, e o sal resta por dissolver. Mas se se eleva a temperatura ao grão, que vaporiza o alcohol, a agoa resta livre, e se une ao sal. Por onde se vé, que as afinidâdes não mudaõ; que a sua potencia não hé nem destruida, nem diminuida; que ellas se tornaõ taõ sómente nullas ou efficazes pela condiçãõ da temperatura; em huma palavra, que não há aqui alguma força estranha á afinidâde. He a respeito das duas combinações, que daqui resultaõ,

como

como se se tivesse começado por separar o alcohol da agoa pela destillacão, e depois se presentasse o sal á agoa; e se se não pôde dizer, que isto seja absolutamente a mesma couza, he porque no primeiro caso a affinidade do sal para a agoa, ainda que inferior, fáz com tudo equilibrio com huma porção qualquer da força attractiva da agoa e do alcohol, e torna por este meio a sua separação completa e mais prompta. Ora, esta circumstancia provaria tambem, se fosse necessario, que a materia do calor não obra tambem sennão pelas suas affinidades, pois que ella segue a mesma marcha, que nós temos observado em todas as outras affinidades por concurso.

Pelo que pertence á passagem de huma substancia do estado fixo ao estado de vapores, não se pôde duvidar, que ella não seja sujeita ás mesmas leis, que todas as combinações chemicas. Eu notei já, que o sal era humedecido pela agoa antes de tomar a fluidéz, do mesmo modo que o gelo passa por diferentes graus de calor, antes de se elevar em vapores: todas estas mudanças se obraõ de hum modo uniforme por successão de sobre-composições;

e o seu termo acontece precisamente naquelle ponto, em que excede o equilibrio das forças contrarias á afinidade do dissolvente.

Depois disto, não deve causar admiração, que as afinidades, ou antes os resultados das afinidades sejaõ differentes a diversas temperaturas, ou, como se diz de hum modo hum pouco mais circunscripto, *pela via humida, e pela via secca*. He assim que o acido vitriolico, que decompõe o arseniato de potassa pela via humida, he reciprocamente obrigado a ceder ésta base ao acido arsenical pela via secca. Mas he essencial de notar, que não he nem a differença do calor, que se póde applicar a hum cadilho ou a hum alambique, nem a presença, ou ausencia da agoa, nem mesmo hum gráo prefixo de calor, que forma neste caso hum limite invariavel. Mr. Darcet fez conhecer huma alliage de estanho, de chumbo, e de bismutho, que se funde na agoa antes, que ésta seja aquecida ao gráo da ebullição; em hum grande numero de operações, que se chamaõ *pela via secca*, a fluidéz aquosa presiste até o fim. Ve-se hum exemplo bem sensivel na decomposição do formiato de soda pelo acido boracico ao gráo da

da ebullição, ao mesmo tempo que o acido formicino toma a base do borax á temperatura ordinaria. (Veja-se *acido Formicino*) Em fim, o amalgama de ouro com o mercurio he bem manifestamente huma operação da mesma natureza, que a alliage de ouro com a prata, ainda que haja huma grande distancia entre ellas, relativamente ao calor, que exigem.

Naõ são logo estas circunstancias, mas he fim a mudança, a qualquer gráo que seja, em os resultados das affinidades que faz a linha de separação; e a condição essencial he a razão composta da afinidade, e da temperatura; isto he, da afinidade dos corpos entre si, e da sua afinidade com a materia do calor. De sorte que na união do ouro com o mercurio, por exemplo, há tres temperaturas para considerar: 1.º aquella, em que os dous metaes são solidos, e na qual a afinidade he nulla segundo a nossa primeira lei: 2.º aquella, que faz o mercurio fluido, e na qual a afinidade he efficaz: 3.º aquella, que vaporiza o mercurio, e na qual a afinidade dos dous metaes he vencida pela afinidade de hum com a materia do calor, na qual a separação se obra pela propriedade, que elle possui a hum

maior gráo de se sobre-compôr com este dissolvente ao ponto de tomar a sua forma. Toda outra qualquer distincção he futil, a da via humida e da via secca não receberia da mesma forte aqui alguma applicação racional.

II. Mas há casos, em que a accumulacão da materia do calor parece formar tambem huma condição effencial para determinar a afinidade de dous corpos entre si, sem se combinar nem com hum, nem com outro, e sem restar fixa em o producto da sua uniaõ; ao menos em proporção correspondente á quantidade accumulada. Este phenomeno se mostra sobre tudo em as combustões: e por occasião da combustão do ar vital com o gás inflamavel he, que Mr. Monge disse, que *parecia contrario ao que se observava em todas as operações da Chimica, que augmentando a dose de hum dissolvente se diminuisse a adberencia, que elle tinha com as suas bases.* (Mem. da Acad. Real das scienc. ann. 1783, pag. 88.)

A combustão não he, como se verá ao diante, senão a combinaçãõ de dous principios, o combustivel de huma parte, e da outra a base do ar vital: combinaçãõ determinada pela

la afinidáde e durante a qual , huma grande quantidáde da materia do calor passa ao estado de calor livre.

Esta afinidáde exige para com a maior parte dos combustiveis , sobre tudo em a combinaçãõ directa , huma temperatura muito elevada , mesmo hum principio de igniçãõ , ou a aproximaçãõ de hum corpo qualquer ja inflamado. Isto he o que se observa para com a combustãõ do ar vital , e do gás inflamavel; ainda que éstas duas substancias estejãõ já em estado de huma fraca aggregaçãõ , ou de huma grande expansãõ pela materia do calor, que ellas contem ; com tudo este calor fica no estado livre, pela maior parte, no instante da sua uniaõ. He logo verdade dizer , que, augmentando a quantidáde do dissolvente , se faz cessar a sua adherencia com os córpos dissolvidos. Mas hé este phenomeno realmente inconciliavel com o que nós conhecemos da marcha da natureza em as dissoluções? Esta questãõ merece de ser examinada.

1.º Convem observar , que não se tracta aqui de huma só dissoluçãõ , que não suppõe mais que dous córpos : eu concebo que entãõ de-

deveria parecer-nos muito estranho , que augmentando a dóse do dissolvente , se chegasse a separar do corpo di ffolvido : mas as idéas que nós nos temos formado depois da contemplação habitual deste caso simples , podem ellas servir a fazer-nos julgar, do que he possível em hum caso mais compôsto ? Eu sou tanto mais bem fundado a duvidar disto , quanto he certo , que toda a difficuldade repousa aqui fobre huma contradicção apparente , e que não póde haver contradicção em os resultados, se não há paridade nas circumstancias , que os produzem ; ora na combustão dos dous gás , há manifestamente tres corpos muito distinctos , em lugar de dous , que nós consideramos ordinariamente n'a Ethiologia das dissoluções.

2.º O fluido , que nós consideramos aqui como dissolvente , não póde ser comparado a alguma das substancias, que nós comprehendemos, o mais ordinariamente, debaixo desta denominação ; pois que, no sentido rigorôto, elle ficaria sendo o dissolvente unico, recebendo todos os outros corpos delle a fluidêz , em favor da qual elles manifestão esta propriedade : po-

de,

deria logo succeder, que elle se apartasse alguma cousa da derrota seguida pelos outros, ou ao menos, que elle presentasse alguns phenomenos, que não podesssem ser reduzidos, senão áquelles, que dependem da sua acção immediata, sem tornar menos verosimeis factos, que tocam os nossos sentidos, e sem nos obrigar a concebe-los de outro modo diverso daquelle, porque nós os vemos.

3.º Conhece-se em Chimica hum grande numero de dissoluções, em que o dissolvente he essencialmente compôsto d'agua, em que elle tira a sua fluidêz actual d'agua, e em que com tudo a addição de huma maior quantidade d'agua rompe a adherencia do dissolvente com o corpo dissolvido, como acontece ao spato pesado dissolvido em acido vitriolico. Logo não seria impossivel, que a abundancia da materia do calor fizesse cessar da mesma fórte a condição da equiponderancia, e que por só ésta circumstancia, as bases dos dous gás se achassem mais dispostas a obedecer ás suas affinidades respectivas.

4.º A necessidade de huma primeira fase para algumas combustões não nos aparta,

ta , ao que me parece , longe das idéas commuas das diffoluções chemicas , fenaõ porque se tem feito atéqui muito pouca attençaõ á influencia da temperatura sobre as affinidádes. Em comparando algumas das observações as mais importantes sobre este objecto, eu chegarei, talvez, a resolver a difficuldade proposta por Mr. Monge , ao mesmo tempo que ellas me serviraõ a desenvolver as consequencias desta VI. Lei das Affinidádes.

O *enxofre* quasi não começa a dar vapores acidos , fenaõ quando he aquecido a 190 grãos do Thermometro de Reaumur ; não há inflamação completa fenaõ quasi aos 240 grãos. Eu não tenho necessidade de dizer , que em ambos os casos o enxofre se suppõe em contacto com o ar.

O *phosphoro* experimenta huma combustão lenta , visivel com tudo em a obscuridade , a 15 grãos de calor ; elle se inflama subitamente a 40 grãos.

O *gás nítrófo* se une ao principio acidificante, isto he , arde a toda a temperatura conhecida ; ou ao menos muito abaixo do termo da congelação.

O *carvão*, pelo contrario, exige huma temperatura muito elevada; a julgar pelos carvões que se accendem espontaneâmente ao lado das fornalhas, e sem tocar a algum corpo inflamado, eu imagino que ella deve ser além de 150 grãos.

Mas se o combustivel e o principio acidificante, base do ar, são presentados hum ao outro em hum estado differente de composição, as affinidades parecem mudadas, e não ha necessidade de huma temperatura tão elevada para obter os mesmos resultados.

Pelo que pertence ao enxofre; a combustão se obra por meio de hum calor muito inferior em o acido nitrôso muito concentrado; ella se obra á temperatura media em o acido muriatico dephlogisticado, e quando o enxofre he presentado em estado de hepar seja ao ar, seja ao gás nitroso.

Pelo que respeita ao phosphoro, elle se accende muito abaixo do ponto da congelação quando elle he posto em estado de gás phosphorico pela sua uniaõ com o gás inflammavel: e o que prova bem que o calor não faz nada sem affinidade, he, que se pôde fundir o phospho-

phoro em o gás nitrôso por meio da lente uſtoria , ſem que elle ſe inflamme.

Pelo que toca ao carvão, elle ſe une ao principio acidificante ſem o concurſo de hum grande calor , em as deſtillações das materias vegetaes , em as operações para formar os ethers. Ajunte-ſe o carvão á cal negra de manganés , ſobre a qual ſe deſtille o acido muriatico , huma porção deſte carvão ſerá acidificado ; haverá o meſmo resultado , ſe ſe metter o carvão em pó em o acido muriatico dephlogiſtico ; elle ſerá mais completo e mais prompto , ſe ſe faz fundir antes o carvão com a potaſſa cauſtica. Sabe-ſe preſentemente , que por meio de muitas cohobações o carvão decompõe o acido nitrôso á deſtillação. Em fim , ſegundo a experiencia de Mr. Prouſt , que eu tenho muitas vezes repetido em os curſos da Academia de Dijon , o carvão em pó , ſecco em hum cadilho bem fechado , e reſfriado até 12 grãos , e abaixo delles , he inflammado ſubitamente pelo acido nitrôso concentrado , á meſma temperatura.

Pelo que toca ao radical do acido nitrôso , a experiencia de Mr. Cavendiſh nos en-
fi-

finou , que não bastava accende-lo huma vêz pela faísca eléctrica , e que elle não sustentava por si mesmo a sua combustão com o ar vital ; o que vem provavelmente , de que o producto acido retem muito da materia do calor , e que elle se não separa em affáz quantidade para entreter a temperatura necessaria para ésta combinaçãõ directa. Finalmente , a nitrificaçãõ quotidiana não nos permite duvidar , que a natureza a não óbre por outros meios , que nós não conhecemos ainda , em que o estado differente de composiçãõ dos córpos , e o concurso das affinidades dispensem de huma temperatura tão elevada.

Em fim , o *gás inflammavel* mesmo se une instantâneamente ao ar vital , sem accumulacãõ de calor , quando se mistura o acido muriatico dephlogisticado com agoa carregada de gás hepatico ; pois que o enxofre se precipita : o que não tem lugar , como muito bem fez ver Mr. Bertholét , senão em tanto que o gás inflammavel do hepar passa a outra combinaçãõ.

Eu não fallo aqui senão dos combustiveis propriamente ditos , e não daquelles , que
são

faõ mais compostos, que occasionaõ as inflamações espontâneas, nem da polvora, que se acende pela simples percussão do martelo sobre a bigórna ; nem do pyrophoro, que arde mesmo em o gás nitrôso ; nem mesmo das substancias metallicas , que saõ verdadeiros combustiveis , e que daõ lugar a taõ diversas combinações da base do ar á mais fraca temperatura, como a cal de ferro, que se separa do vitriolo de marte só pela impressão do ar ; o ferro, que passa ao estado de ethiope na agoa fria ; o zinco, que arde desde que entra em fusão ; o antimonio, que decompõe o acido nitrôso ao calor da digestão ; a cal de arsenico, que toma a frio o ar vital ao gás acido muriatico dephlogisticado &c. &c.

Póde-se accrescentar, que a dissoluçãõ pela agoa, a mais simples das operações da Chimica, presenta tambem algumas vezes phenomenos, que seguem manifestamente a razão compôsta da afinidãde, e da temperatura. A agoa perde o sal aos dous termos oppostos da congelaçãõ da ebulliçãõ : ella toma commummente mais sal, quando he quente, do que quando he fria : a huma mais fraca tem-

peratura, ella se carrega de mais gás acido mephitico; e Mr. Bertholet observou, que a uniaõ do gás acido muriatico dephlogistificado com a agoa, seguia huma lei toda differente; pois que elle se separava igualmente abaixo, como acima de 10 gr. Em fim, nós temos visto precedentemente, que ainda que o azul da Prussia e a grêda não sejaõ soluveis separadamente na agoa em quantidâdes sensiveis, mesmo ao grão da ebulliaõ, esta condiçaõ basta com tudo para pôr em acçaõ as suas affinidâdes respectivas.

Eu não devo omittir nesta comparaçaõ duas observaões, que nós devemos a Mr. Monge, e que me parecem aqui de hum grande pêso; huma he, que em abaixando a temperatura ao redor de huma vela acceza, se chega a apagar; a outra, que quanto mais a combinaçaõ dos dous cõrpos he intima, mais elles devem abandonar da materia do calor, que lhe era unida.

Isto he affaz, ao que me parece, para nos pôr em via de comprehender, como a affinidâde pôde tornar-se ou mais poderõsa, ou mais fraca, ou nulla, segundo as diversas
tem-

temperaturas; e reciprocamente, como o effeito da temperatura pôde elle mesmo variar em razão das affinidades dobradas, ou por concurso.

Com tudo, se restassem ainda algumas duvidas, de que a elevação de temperatura não fosse a causa immediata, ou ao menos a causa unica da inflammação dos dous gás, e da separação de calor, que a acompanha, eu me persuado que ellas seriaõ dissipadas pela comparação do que se passa na experiencia seguinte.

Tomem-se 4 oitavas de agoa, e 4 de acido vitriolico, (que tenha quasi 1850 de pêso especifico) huma e outra destas substancias a 5 ou 6 grãos abaixo da congelação: éstas duas substancias pôstas em contacto não teraõ realmente alguma acção huma sobre outra. Sente-se, que eu não quero fallar aqui, senaõ do acido congelado, e não do acido concreto, que se chama glacial fumante.

Eleve-se agora separadamente a temperatura de cada huma destas substancias sómente 10 grãos, e presentem-se huma á outra neste novo estado, ellas exerceraõ as suas affinidades no instante do contacto, e haverá

pro-

produção de calor sensível de quasi 40 gr. durante a sua combinação.

Se se admite, que a agoa e o acido conservavaõ ainda, mesmo no estado de gelo, huma porção de materia do calor, segundo o principio *que nenhum corpo he absolutamente privado delle, e que o frio não he mais que hum termo relativo*; se se considera de outra parte, que a agoa e o acido se unem aqui como corpos simples, sem experimentar alguma decomposição, sem que da sua uniaõ resulte outra cousa mais do que a separação de huma quantidade de materia do calor, precisamente, como na combustão dos dous gãs, se reputará este phenomeno como huma prova affaz directa, de que, quando se ajunta a duas substancias de natureza differente huma porção de materia, com a qual ellas eraõ já combinadas, póde seguir-se, pelo jogo das suas proprias affinidades, huma separação desta materia, e mesmo em quantidade muito mais consideravel, que aquella que se tinha ajuntado.

Depois de ter assim demonstrado, quanto a temperatura influe sobre os resultados das affinidades, eu não tenho necessidade de insistir

sobre a precisão , de fazer conta daqui por diante , na comparação destas forças , do grão de calor , que póde faze-las efficazes. Ninguem ignora , que luzes tem já espalhado na sciencia das combinações , a distincção dos modernos entre as affinidades pela via humida , e as affinidades pela via secca. Seria mais commo- do sem duvida parar aqui , e em lugar de seguir huma escalla de variações , não ter já mais para considerar , senão estes dous termos extremos ; mas nós temos visto , que a condição essencial se achava muitas vezes acima ou abaixo destes limites : e como a natureza não os reconhece ; como ella não conforma as suas operações aos nossos principios abstractos ; não nos resta outro meio de remontar ás verdadeiras causas , ou de prevêr os effeitos com alguma certeza , senão fazer entrar no calculo das potencias todas as relações , que as modificação. Isto he o que me moveo a dar a esta lei da temperatura , expressões menos circumscriptas , e que podessem applicar-se a todos os casos possiveis.

Estas são todas as leis d'affinidade , que eu tenho julgado poder admittir : eu não ignoro
que

que se tem propoſto outras , e meſmo algumas que não ſe conformaõ com eſtas ; mas a peſar do que eu tenho dito no decurſo d'eſta Secção , reſtaõ-me poucas couſas que ajuntar para acabar de fazer conhecer as razões , que me tem decidido a ſupprimi-las , ou a muda-las.

A eſchola de Stahl deo muito tempo por axioma , que a afinidade era mais forte entre os córpos que continhaõ principios da meſma natureza ; de outra parte , alguns Modernos tem avançado , que ja mais a afinidade era mais forte do que quando os córpos , entre os quaes ella tinha lugar , differiaõ mais huns dos outros pela ſua natureza. Eu não tenho neceſſidade de fazer notar a contradicção , que ſe acha neſtas duas propoſições : ellas ſaõ alem diſto ambas deſtituidas de fundamento. *A primeira* , como diz Bergman , he as mais das vezes , falſa , e contraria á obſervaçãõ (*Differ-tat. XXXIII. §. 17.*) ; não he neceſſario outra prova mais , que a afinidade de hum compoſto com hum dos ſeus principios , que ſe acha commummente aſſaz fraca , e que deveria ſempre ſer fortiffima neſte ſyſtema. *A ſegunda* não me parece merecer mais conſiança

como lei geral : he bem verdade que as combinações , que nós reputamos pelas mais perfectas, são , como diz Mr. de Fourcroy , aquellas , que resultaõ da uniaõ dos acidos com os alkales ; dos acidos com as terras , com os metaes ; dos alkales com os oleos, do alcohol com a agoa ; mas eu não penso, que estejamos assaz adiantados para affirmar ao mesmo tempo , tanto , que estas substancias sejaõ precisamente aquellas , cuja natureza he a mais oppõsta ; como , que os córpos , que se approximaõ por hum maior numero de propriedades commuas, não possaõ produzir composições taõ intimas. Seria preciso para isto ter determinado e comparado d'antes os grãos d'adherencia dos principios destes compõstos , e os dos metaes entre si, nas ligas metallicas ; os da agoa com os fáes neutros; os dos acidos com a agoa : seria preciso poder explicar nesta hypothese , porque os acidos se expellem reciprocamente , sem que haja a menor apparencia de que a sua natureza seja mais oppõsta á da base ; porque razaõ , entre as bases , a superioridade pertence , humas vezes aos alkales , outras vezes ás terras ; porque os metaes se não unem aos acidos , senão de
pois

pois que elles mesmos se tem approximado do estado de acido por huma primeira composiçãõ ; como pôde ser , em fim , que algumas substancias metallicas sejaõ , ja de natureza oppõsta aos acidos , para lhe servir de base ; ja de natureza oppõsta aos alkales , para os neutralizar. Dizemos ainda mais , esta generalidade he inconciliavel com algumas das mais importantes descobertas do nosso tempo ; segundo as quaes , nós veremos que o acido nitrõso , e o alkali volatil , os acidos e as caes metallicas , a agoa , e o alcohol tem hum dos seus principios communs.

He provado por hum grande numero de observações , que quando dous ou mais corpos se unem por affinidade , a sua temperatura muda em o instante da sua uniaõ ; mas se este effeito naõ he constante , e necessario , a multiplicidade dos exemplos naõ basta para estabelecer huma lei. Sabe-se que durante a dissoluçãõ do mephito de soda pelo acido nitrõso , ha calor ou frio produzidos , segundo a concentraçãõ do acido ; pôde logo aqui haver hum ponto , no qual a quantidade de calor separado corresponda exactamente á quantidade de ca-

lor abforvido ; e a lei, que annunciaſſe abſolutamente a mudança de temperatura , ſe acharia falſa neſte caſo , aſſim como em outros muitos , cuja poſſibilidade não he menos evidente.

Todos os côrpos não ſe attraem com a meſma força , nem todos tem huma igual affinidade ; ſe foſſe de outra forte , não haveria nem decompoſição , nem combinação nova ; a natureza ſeria morta , ou ao menos em hum deſcanço abſoluto. Eſta verdade he logo tão eſſencialmente connexa com a ordem phyſica , como he eſſencial , que a denſidade de huma ſubſtancia ſeja proporcional á quantidade da materia contida em hum dado eſpaço : mas não baſta, que huma propoſição ſeja verdadeira, para formar huma regra de methodo ; iſte não ſerviria mais que a fazer crer, que he impoſſivel que dous côrpos tenhaõ precifamente a meſma tendencia a unir-ſe a hum terceiro , ou que dous côrpos tenhaõ entre ſi o meſmo grão de affinidade, que outros dous côrpos tem tambem entre ſi. Ora , eſtas generalidades, aſſim convertidas em propoſições affirmativas , poderiaõ achar-ſe tão falſas, como aquella que
affir-

affirmaſſe , que dous corpos não podiaõ ter a meſma denſidade , ou outra qualquer proprie-
dade commua no meſmo grão.

Quanto ao modo de medir eſta força de
affinidade , que manifeſtaõ os diferentes cór-
pos , iſto he verdadeiramente o que ſe deve
eſperar do methodo ; e eu julgaria ter feito a
couſa mais importante aos progressos da Chi-
mica , ſe eu tiveſſe chegado a dar ſobre eſta
materia huma regra ſegura ; mas eu me tenho
formado a reſoluçãõ de não avançar couſa al-
guma temerariamente , tanto , quanto me for
poſſivel , e ſe verá em a Secçãõ ſeguinte , que
eſte objecto offerece antes materia para dif-
cuſões , do que principios para aſſentar huma
lei geral.

TERCEIRA SECÇÃO

*Do modo de considerar as affinidades , para de-
terminar a ſua potencia.*

EU tenho ja obſervado , que a Taboa das af-
finidades de Geoffroy , aſſim como todas aquel-
las , que tem ſido conſtruidas depois della , ſo-
bre o meſmo plano , indicava fomentemente o lugar em
que

que as substancias deviaõ ser póstas , em razaõ da sua maior ou menor afinidade com outro corpo, e naõ relações determinadas, que se possessem fazer entrar em todos os calculos , em que se tem necessidade de avaliar , ao menos comparativamente, estas forças. He neste sentido que o Celebre Kirwan disse , com grande razaõ, que as nossas *Taboas d' Afinidades* mereceriaõ antes ser chamadas *Taboas das precipitações* ; porque he evidente , que ellas naõ exprimem com effeito nenhuma outra cousa, fenaõ , que a substancia pósta em o primeiro lugar , em cada columna , precipita a substancia que he pósta em segunda ordem , e assim successivamente.

Devemos acautelar-nos com tudo , de concluir daqui , que se deve abandonar este methodo; isto seria hum grande erro. Os primeiros Chemicos naõ podéraõ ter outra bussola para descobrir as afinidades ; em indagações taõ obscuras , he muito verificar as desigualdades em mais e em menos ; ainda sem determinar exactamente as suas differenças : a observação de hum corpo lançado fóra do seu lugar por outro , he a proya de huma afinidade victoriosa ;

fa ; de dous côrpos apresentados livres a hum terceiro , hum he adoptado , outro he excluido ; eis-aqui a prova indubitavel de huma affinidade de eleiçãõ. Eu duvido que nós cheguemos a achar nos mesmos hum methodo mais seguro , ou ao menos, que nos dispense de verificar a sua exactidaõ por estes dous resultados decisivos. Mas em fim, todos os Chimicos parecem concordar em pensar, que he tempo de considerar as affinidades em hum ponto de vista mais extenso ; Bergman mesmo sentio , que era necessario procurar ir mais adiante (a) , que as affinidades dobradas , ou por concurso, exigiaõ expressões mais comparaveis. Examinemos o que tem sido propõsto para chegar a este fim.

Dirigindo os seus esforços para o mesmo
fim ,

(a) *Cujuslibet accuratior mensura numeris exprimenda ad huc desideratur , quæ tamen huic doctrina magnam adfunderet lucem.* Estes são os seus termos (Differtat. XXXIII. §. 1.) e elle cita em a nota as minhas experiencias sobre as adhesões , as de Mr. Achard , e as vistas engenhosas de Mr. Kirwan. Em 1734 M.M. Gadolin, e Maconio sustentaraõ em a Universidade d'Abo huma these , aonde se acha esta proposiçãõ : *Tum demùm pleno cùm successu in attractionibus electivis corporum stabiliendis desudatur , cùm inventa fuerit methodus generalis eodem mathematicè , hoc est , in ratione numeri ad numerum definiendi.*

fim, os mais celebres Chimicos tem tomado caminhos bem oppostos. Huns, como Mr. Wenzel, tem considerado o tempo, ou a duração das dissoluções, para medir a potencia dissolvente; outros pensaõ com Mr. de Fourcroy, que he menos a facilidade da uniaõ, do que a resistencia á separação, que annuncia a intensidade desta potencia; segundo Macquer, a afinidade dos corpos em geral he em razão compõsta da facilidade, com a qual elles se unem, e da força de adherencia, com a qual elles restaõ unidos; em fim Mr. Kirwan calculou a afinidade dos acidos com as bases pelas diferentes quantidades, que elles exigiaõ para a sua saturação. Esta diversidade de opiniões annuncia toda a difficuldade da materia. Eu não farei menção aqui da correspondencia, que eu tenho observado entre as forças da adheção das superficies e as afinidades de composição; pode-se ter visto em o artigo ADHESAO, que eu era concorde com Mr. Kirwan; que este methodo não podia ser applicado a todos os casos, mas que isto não impedia, que entre mãos industriõsas elle não fosse, em muitas circumstancias, hum meio de
mais,

mais , e hum meio util para obter approximações , para confirmar , algumas vezes mesmo para corrigir resultados fundados sobre outros principios.

I. Não basta , diz Mr. Wenzel , saber se a uniaõ de hum dissolvente commum he mais pequena , ou maior , com huma substancia , do que com outra ; importa tambem saber o quanto. Para achar estas differenças , elle comêça por estabelecer , que a disposiçaõ dos côrpos á uniaõ não pôde variar senão em razaõ da figura das partes constituentes ; elle reputa esta figura como hum simples instrumento ; elle lhe applica o principio da Statica, que a acçaõ de hum pêso dado he tanto mais lenta , quanto a força he mais pequena , em comparaçaõ da massa ; e considerando os côrpos para dissolver como massas , e o seu dissolvente commum como huma força , que obra mais ou menos promptamente sobre huns que sobre os outros , elle conclue , que quanto mais promptamente hum dissolvente se une com hum corpo , maior deve ser o grão de affinidade ; isto he , que a *affinidade dos côrpos com hum dissolvente commum está na razaõ inversa do tempo necessario á sua*
dis-

dissoluçãõ. (Lehre von der Werschandschaft &c. §. 26).

Este principio (continua este Auctor) se acha concorde com a experiencia. Formem-se pequenos cylindros todos semelhantes , de cobre , de prata , de chumbo , e de outros metaes muito puros ; depois de os ter exactamente pesado , e notado os seus pêsos , se cubraõ de succino, ou de qualquer outro verniz solido, de modo que não reste descoberta sennaõ humma das extremidades, sobre a qual possa obrar o dissolvente (o mercurio pode ser posto em a mesma condiçãõ , em o lançando em hum cylindro ôco de enxofre fundido) ; metaõ-se todos estes cylindros em vasos semelhantes , com partes iguaes do dissolvente commum , sendo os vasos pôstos em hum vaso maior cheio de agoa para os conservar á mesma temperatura ; examinem-se huma hora depois os resultados , achar-se-há , pesando o que resta de cada cylindro , privado do seu verniz , que as quantidades dissolvidas correspondem aos grãos d'affinidade destes metaes com o dissolvente commum. Assim , em procedendo com toda a attençãõ necessaria para que o dissolven-

vente da mesma força obre a hum grão igual de calor, e por hum tempo igual, sobre superficies iguaes, será facil de calcular quanto duraria, em as mesmas circumstancias, a dissolução completa de cada cylindro, se se empregasse a quantidade de dissolvente necessaria; e as differenças de duração das dissoluções exprimirão em numeros determinados as differenças dos grãos d'affinidades.

Os Chimicos hum pouco exercitados julgarão facilmente todas as difficuldades, que offereceria huma série de experiencias ordenadas sobre este plano; isto não he com tudo o que tem embaraçado de asprehender, por quanto sabe-se, que o fructo será ainda superior ao trabalho, e que senão pode racionalmente esperar de levantar nesta parte o véo da natureza, sem encontrar grandes obstaculos; mas o systema de Mr. Wenzel, ainda que presentado com muita sagacidade, não tem parecido ser estabelecido sobre huma base bastantemente solida: algumas reflexões bastarão para justificar esta opiniaõ.

Eu fiz ver precedentemente, (§. II.) que a affinidade não era realmente mais que hum effei-

effeito da attracção modificada por diversas circumstancias, e em particular pela figura das partes constituentes dos corpos; mas eu não tenho tido intenção de concluir com Mr. Wenzel, que só da variedade de figura dos elementos do corpo, que se quer dissolver, se podesse deduzir a explicação das dissoluções por huma simples applicação das leis da Statica; ou comparando as massas e as velocidades destes elementos: eu creio ter provado, pelo contrario, que limitando-nos a considerar a influencia da figura em as affinidades, isto he, suppondo as densidades iguaes, não era nem a figura das partes do corpo dissolvente, nem a figura das partes do corpo dissolvendo, que determinava, a huma distancia dada, a intensidade de potencia attractiva; mas sim a relação da figura das partes de hum com as partes de outro destes corpos, ou o gráo da sua disposição ao contacto. Esta verdade evidente resiste á hypothese de Mr. Wenzel, na qual o dissolvente commum he considerado como huma força dada, que não muda, e que não obra mais ou menos promptamente sobre as bases, senão porque o movimento segue a razão das massas.

Eu

Eu observarei em segundo lugar, que a sua experiencia não he de alguma forte decisi-
va; mesmo quanto ao acido nitrôso, que elle
toma por exemplo de hum dissolvente com-
mum dos metaes; pois que he certo, que este
acido, a hum grão determinado de concentra-
ção, não obra igualmente sobre todas as sub-
stancias metallicas; porisso elle recomenda o
empregar este acido diluido em certos casos,
e não diluido em outros, salvo se se tiver con-
ta destas differenças no calculo. De outra par-
te, este Chimico não sujeitou nem as terras,
nem os alkales á mesma experiencia compara-
da. Os seus resultados a respeito dos metaes
não são absolutamente mais concordes com as
observações as mais familiares; porque sabe-se,
que o acido nitrôso attaca com muita mais ra-
pidêz o estanho, e o antimonio, do que o
chumbo; ainda que a sua afinidade com este
ultimo seja demonstrada mais forte pela via
directa da precipitação. Em fim, he manifesto
que o acido vitriolico, que obra tão lenta,
e tão difficilmente sobre a prata, mercurio, e
chumbo, tem com tudo mais afinidade com
estes metaes, do que o acido nitrôso; pois que
elle

elle-lhos tira ; logo não ha alguma conclusãõ ; que se possa tirar de hum acido para outro, pelo que pertence ao grão de afinidade com as diversas substancias metallicas.

A estas objecções ja propórtas pelo celebre Kirwan (*Transact. Philosoph. 1783. part. 1. pag. 37.*) se póde ajuntar , que as dissoluções metallicas , que o Auçtor escolheo , são pouco susceptiveis de servir á comparaçãõ da duraçãõ da acçãõ de hum dissolvente simples sobre diversas bases ; pois que Bergman provou , que os metaes não se uniaõ aos acidos , senãõ depois que elles tinhaõ sido pórtos em estado de cal ; ou este estado dependa da perda do phlogisto , ou elle seja devido a huma primeira composiçãõ com a base do ár vital , a Ethiologia na qual senãõ faz alguma mençãõ (ou conta) deste primeiro effeito não he menos incompleta. Este argumento fica sendo muito mais forte á medida que se compara com as ultimas descobertas , segundo as quaes a agoa junta a hum dissolvente acido , longe de ser huma condiçãõ taõ indifferente á afinidade, como Mr. Wenzel a suppõe , dá lugar a nòvos productos pelas afinidades das suas partes

partes constituentes. *Veja-se o Artigo AGOAR.*

Seria alguma cousa , sem duvida , ter determinadas em numeros as relações d'affinidade de muitas bases com hum mesmo dissolvente ; mas fica-nos menos sentimento de que o principio, do qual Mr. Wenzel as deduz, não seja bem fundado , quando vemos , que estes numeros não poderiaõ ser transportados aos symbolos (ou figuras) das affinidades por concurso , que he o caso , em que estas expressões são mais uteis , quando ellas representarem valores que se possaõ suppôr absolutos , ou , o que he a mesma cousa , que sejaõ estabelecidos sobre proporções , que tenhaõ huma base correspondente para todos os dissolventes. Esta reflexão forneceria , se fosse necessario , huma nova prova contra o methodo de que se tracta ; porque não se póde chamar medida de huma potencia aquella , que não póde comparar-se senão consigo mesma. Eu não posso deixar de testemunhar a minha admiração , de que hum Auctor , que explica , aliás tão claramente, as affinidades dobradas, e como as combinações resultaõ neste caso do excessõ de duas das quatro forças , que concorrem , possesse

deffe concluir (§. 40.) da decomposição do cinabre pelo muriato de prata, que o acido muriatico se unia mais voluntariamente com o mercurio, que com a prata, e suppôr que entãõ *a sômma das duas maiores tendencias á uniaõ excede a sômma das duas mais pequenas*; esta proposição não concorda com o que nós temos visto precedentemente, em que eu tenho tido o cuidado de fazer notar pelo contrario, que nestas sortes de combinações, a maior força d'affinidade era sempre vencida, quando, reunida a outra força d'affinidade conspirante com ella, não produzia senãõ huma sômma inferior á sômma das duas forças oppôstas.

II A maior, ou menor resistencia á separação dos dous côrpos, parece ter com a força, que os une, huma correspondencia muito mais intima, muito mais necessaria, e merecer assim a preferencia sobre todo outro qualquer meio, para determinar a sua medida. Mas temos nós meios de avaliar esta resistencia? Eis-aqui huma questaõ, que deve ser resolvida em primeiro lugar; e a hum exame serio se reconhece bem depressa, que huns destes meios são pouco dignos de confiança, e que outros en-

traõ

traõ absolutamente no systema das observaçoẽs, segundo as quaes tem sido construidas as Taboas de precipitaçoẽs ou attracçoẽs electivas, e que por consequencia este principio naõ he mais feliz para fundar hum methodo geral da avaliaçaõ das affinidades.

Quando se falla dos meios de romper huma combinaçaõ chimica, concebe-se bem, que naõ póde ser questaõ senaõ dos meios chimicos ; todos os outros seriaõ insufficientes , pois que a condiçaõ de todas as dissoluçoẽs , he que as suas mais pequenas partes integrantes se achem ainda em o mesmo estado de composiçaõ. Algumas circumstancias com tudo parecem favorecer huma distincçaõ entre os diversos meios chimicos , em que huns deixaõ signaes bem manifestos de huma uniaõ nova , determinada pela affinidade de outro corpo , como quando hum acido cede a sua base a outro acido mais poderõso , ao mesmo tempo que a acçaõ dos outros parece reduzir-se a separar os córpos, que eraõ combinados : põem-se ordinariamente nesta ultima classe a separaçã da agoa e do acido , da agoa e do alcohol , da agoa e dos saes , occasionada pela congelaçaõ ,

Q

da

da mesma forte que todas as decomposições, que se obraõ só pela applicação do calor. Nestas decomposições, cujos exemplos faõ muito communs, he que Mr. de Foucroy escolheo aquelle, que elle fez servir a estabelecer esta proposição, que *a affinidade se mede mais pela difficuldade, que se experimenta a separar hum compôsto em os seus principios, do que pela vivacidade da sua uniaõ.* „ O acido nitrôso (diz elle) se une com violencia ao mercurio, do „ qual elle se separa facilmente pela acção do „ fogo; quando pelo contrario o acido marino, „ que parece naõ ser susceptivel de se combi- „ nar com esta substancia metallica, forma „ com ella hum sal, que se volatiliza inteira- „ mente pela acção do fogo, e cujos principios „ o calor naõ pode separar,, (Lições de Chim. &c. Edit. de 1782, Tom. 1. pag. 29.)

Quando mesmo estes meios fossem seguros, elles teriaõ sempre o inconveniente de naõ poder ser applicados a todas as combinações; porque elles suppõem que hum dos dous corpos combinados tem, em hum gráo muito mais elevado que o outro, a propriedade de tomar a fórma concreta pelo frio, e de se volatilizar
pelo

pelo calor : ora, nós sabemos pela experiencia, que ha huma infinidade de substancias, que não differem assaz sensivelmente a este respeito, para que se possa esperar de obter por estes unicos meios huma separação completa.

Mas em os casos, aos quaes este methodo he o mais applicavel, será elle ao menos util e seguro? Eu não proporei o julgar-se assim unicamente pelo exemplo, que dêo Mr. de Fourcroy, porque a facilidade com que o acido nitrôso se decompõe ao fogo, e cede huma parte do seu ar vital aos metaes, com os quaes elle está unido, estabelece entre elle e o acido muriatico huma differença essencial, e que poderia bastar á explicação dos dous resultados contrarios. Eu não duvido que este sabio Chimico não tenha feito elle mesmo esta reflexão, e que não seja isto, o que o moveo a omittir este exemplo em a segunda edição da sua obra.

Eu convirei pois, que ha numero do casos, em que o calor e o frio podem obrar a separação de dous corpos de hum modo mais directo e sem que algum dos dous experimente decomposição; são estes sem duvida aquelles, que

MM. Lavoisier, e de la Place, tiveraõ em vista na Memoria, "que elles deraõ em 1783 sobre o calor; e como elles nesta Memoria annunciaraõ ao mesmo tempo a possibilidade de generalizar este methodo, eu naõ posso fazer melhor, do que referir aqui, em as suas proprias expressões, a opiniaõ destes dous Illustres Academicos sobre a questãõ, que nos occupa.

„ O equilibrio entre o calor, que tende a
„ apartar as moleculas dos corpos, e as suas
„ affinidades reciprocas, que tendem a reuni-
„ las, podem fornecer hum meio muito preci-
„ so de comparar entre si estas affinidades: se
„ se mistura, por exemplo, a huma tempera-
„ tura qualquer abaixo de zero, hum acido
„ com o gelo, elle o fundirá até ser affaz en-
„ fraquecido, para que a sua força attractiva
„ sobre as moleculas do gelo seja igual á força,
„ que faz adherentes estas moleculas humas ás
„ outras, e que he tanto maior, quanto o frio
„ he mais consideravel; assim, o grão de con-
„ centraçãõ, ao qual o acido cessará de dissolver
„ o gelo, será tanto mais forte, quanto a tempe-
„ ratura da mistura for mais abaixo de zero, e
„ se poderãõ referir aos grãos do Thermometro

„ as affinidades do acido com a agoa , segundo
 „ os seus diversos grãos de concentraçãõ. Se-
 „ gue-se daqui reciprocamente, que se se expõe
 „ hum acido enfraquecido a hum grão de frio
 „ superior , áquelle no qual elle cessa de dissol-
 „ ver o gelo, tendo entãõ as moleculas da agoa
 „ mais affinidade entre si , do que com elle
 „ ellas devem separar-se , e formar o gelo , até
 „ que elle tenha adquirido o grão de concen-
 „ traçãõ correspondente a esta temperatura.
 „ Comparando assim os differentes acidos , se
 „ terãõ , por huma serie de experiencias feitas
 „ a diversas temperaturas , as suas affinidades
 „ respectivas com a agoa ; e se se consideraõ
 „ do mesmo modo todas as outras dissoluções,
 „ se poderãõ medir com precisaõ as forças da
 „ affinidade dos corpos huns com os outros :
 „ mas esta theoría não póde ser desenvolvida
 „ em taõ poucas palavras , e nós faremos del-
 „ la o objecto de huma Memoria particular.„

O interesse da sciencia me faz desejar , que
 nós possamos bem depressã gozar deste novo
 fructo dos trabalhos reunidos destes dous gran-
 des Physicos ; até que isto se verifique , nin-
 guem tem direito de pronunciar sobre hum

systema , cujas provas elles se tem reservado dar; mas eu não posso dispensar-me de propôr, ao menos em forma de duvidas , e segundo os nossos conhecimentos actuaes , o meu sentimento sobre as vantagens , que se podem tirar destas operações.

Quando se expõe á acção do fogo hum compôsto de duas substancias , ou , o que he a mesma cousa , quando se accumula ao redôr d'elle huma certa quantidade da materia do calor , podem offerecer-se diferentes casos.

Primeiro caso. Os dous principios do compôsto podem ter hum e outro tão pouca affinidade com esta materia , que elles conservem a sua fixidêz ao gráo de fogo o mais violento dos nossos fórnos ; isto he o que acontece á liga do ouro e da prata. Este compôsto he certissimamente em hum estado de maior rarefacção , e por consequencia de menor affinidade (eu digo de menor affinidade , e não de menor aggregação , porque a aggregação das moleculas de cada huma das partes componentes sobre si mesmas foi destruida pelo acto da dissolução , e não deve mais ser questaõ desta força , em tanto que a combinação subsistir) ; com tudo , esta
affini-

affinidade , ainda que enfraquecida pela separação , que o calor occasiona entre as moleculas integrantes do compôsto , se acha ainda exceder o excesso de affinidade , que hum dos principios pôde ter , mais que o outro , com a materia do calor , e estes dous corpos persistem em o mesmo estado de fixidêz , e de combinação.

Segundo caso. Os principios do compôsto podem ter ambos , e a hum grão semelhante , ou muito pouco differente , huma tendencia mais notavel a unir-se com a materia do calor ; elles se elevaõ neste caso , mas sempre no estado de combinação ; isto he huma verdadeira dissolução do compôsto mesmo pela materia do calor ; e por muito fraca que se supponha a affinidade destes principios entre si , e qualquer rarefacção que se lhe-faça padecer , não ha razão para que elles se separem : decrescendo a força aggregativa das moleculas de hum , tanto como a das moleculas do outro. O ar commum pôde aqui servir de exemplo : não se tem suspeitado até o presente huma grande affinidade entre o ar vital , e o gas não respiravel , que o compõe ; com tudo não se conhece alguma temperatura , que possa obrar a sua separação.

Ter-

Terceiro caso. Os dous principios do compôsto podem achar-se em huma condição muito differente , relativamente á sua disposição a unir-se com a materia do calor : este caso , que parece ser o mais frequente , dá lugar a phenomenos muito variaveis , que eu tentarei com tudo de reduzir ás tres subdivisões seguintes.

1.º Ou hum dos principios tem huma forte afinidade com a materia do calor , quando o outro não tem senão huma muito fraca ; neste caso a separação se obra facilmente , ainda que os dous principios tenhaõ entre si huma afaz grande afinidade. Isto he o que acontece quando se expõe ao fogo a dissolução de ouro pelo mercurio. He certissimo , que no instante da separação, o mercurio he bem diversamente rarefeito do que he o ouro , e por consequencia a força aggregativa das suas moleculas entre si diminuida em huma proporção muito mais consideravel ; mas não he esta mesma rarefacção desigual o producto da desigualdade d'attracção da mesma materia para os dous corpos ? Desigualdade tal , que , a huma mesma temperatura, hum conserva a sua fórma, e a dá ao dissolvente commum ; quando o outro rece-

be

he a fórma deste dissolvente , provavelmente sobre-compondo-se com elle por excesso. Sabe-se alem disto, que a relaxação da aggregação favorece em geral as combinações; he esta huma consequencia do principio, que a affinidade de aggregação he huma força contraria á affinidade de composiçãõ ; á vista disto, seria difficil de conceber, que esta diminuição de aggregação podesse ser aqui a causa immediata e directã da separação , ou mesmo concorrer para ella de outro modo , senão favorecendo outra combinação com o corpo fluido , como em toda a attracção electiva entre tres cõrpos, ou de precipitação.

2.º Ou bem o excesso de affinidade de hum dos principios com a materia do calor , sobre a a affinidade do outro com a mesma materia , he menos consideravel ; mas ao mesmo tempo a affinidade de composiçãõ , muito poderõsa. Neste caso he evidente , que a combinação deve presistir, e os dous principios devem restar unidos: seja no estado de fixidêz, se o calor não tem sido puxado ao grão, que pôde volatilizar aquelle , que he o mais fixo; seja em estado de vapores, se a temperatura he assãz elevada pa-

ra reduzir a vapores o compôsto. Daqui vem sem duvida, que a base do ar vital resta em algumas caes metallicas a huma alta temperatura; que o acido mephitico soffre a via secca na decomposiçã do spato fluor, e do spato pesado; que o muriato ammoniacal se sublima todo inteiro; que o acido acetôso não pode concentrar-se pela destillaçã; que a agoa sobe com o alcohol a hum certo grão de calor; que o acido boracico se eleva em favor da sua adherencia com a agoa &c. &c. Não se deve, de mais disto perder de vista o que fica estabelecido em a Secçã precedente, que os compôstos não participã necessariamente, e em huma justa proporçã das propriedades das partes componentes, e que assim o compôsto pôde ter, como tal, a sua afinidade propria com o fluido colorifico; desorte que, entretanto que resta nos limites desta afinidade, elle não pôde obrar effizamente para determinar a separaçã. De outra forte seria isto suppôr, que a mesma força pode actualmente cooperar á sobre-composiçã, e á decomposiçã do mesmo corpo.

3.º Pôde acontecer em fim, que tendo os dous principios entre si huma grande affini-

da-

dade de composiçaõ, o excesso da tendencia de hum a unir-se com a materia do calor, seja tal, que elle possa romper absolutamente a combinaçaõ. Deve-se referir a esta especie a de composiçaõ de muitos saes pelo fogo, taes como o alumen, o vitriolo de ferro, o vitriolo de zinco, o phospháto ammoniacal, o aceto de potassa, &c. &c.

Esta explicaçaõ, que se acha perfeitamente concorde com tudo o que nós temos observado precedentemente sobre o termo preciso de saturaçaõ, sobre a afinidade de excesso, e sobre a condiçaõ de temperatura nas attracções chimicas, não permite, ao que me parece, duvidar que a materia do calor se não combine tambem com todos os corpos por afinidade; que as suas afinidades com os diferentes corpos não são menos desiguaes; e que he em razãõ destas mesmas afinidades, que estes corpos se mostraõ mais ou menos dispostos a elevar-se em vapôres. Ora, huma vez admittidos estes principios, eu não vejo mais a possibilidade de deduzir huma avaliaçaõ da afinidade de composiçaõ entre duas substancias, de que ellas se separem a hum grão de

calor determinado ; por quanto este grão não tem por si mesmo algum valôr comparavel com a afinidade de composição ; elle não pôde entrar no calculo destas forças , senão como coeſſiciente da afinidade do principio do calor com os dous côrpos combinados ; e ſendo esta ao mesmo tempo variavel e desconhecida , falta-nos hum termo fixo para lhe adoptar huma escala de relações. Assim , não ſe poderia concluir destas experiencias , ſenão aquillo, que estamos em uſo de concluir de toda a operação, em que ha tres ſubſtancias em acção ; isto he , a ordem que lhe convem reſpectivamente , ſegundo que huma he eleita , e a outra precipitada , a tal , ou tal temperatura.

O que eu venho de dizer das decompoſições produzidas pelo augmento de calor , ſe applica naturaliffimamente áquellas , que ſe obraõ pela diminuição do calor , ou pela refrigeração. He de toda a ſimplicidade, que os effeitos ſejaõ aqui em huma ordem inverſa ; mas a progreſſão decrescente não tem huma differente marcha , e não reconhece outra lei ; na verdade , a força aggregativa das moleculas da agoa , em estado de gêlo , he maior do que
quan-

quando ella he em estado de fluido ; em geral ella he tanto maior, quanto o frio he mais consideravel : com tudo, nem o combate, nem o equilibrio das forças oppóſtas, ſe achão precifamente entre eſta força aggregativa, e a temperatura que a enfraquece á proporção da ſua intensidade ; mas entre a affinidade de combinaçãõ dos dous córpos hum com o outro, e a affinidade da materia do calor com aquelle, que he mais diſpõſto a eſta uniaõ ; deſorte, que a condensaçãõ ao ponto de ſolidêz não póde ter lugar para huma das partes componentes ſeparadamente, ſenaõ depois que a affinidade de compoſiçãõ he vencida, e por iſſo meſmo que ella he vencida. Iſto he, em contemplaçãõ das affinidades, o meſmo phenomemo, que quando ſe ſepara hum ſal da agoa pelo alcohol; ſeguramente, as moleculas do ſal aſſim precipitado em fóрма concreta, (ainda que em cryſtaes muito pequenos e irregulares), ſaõ em hum maior estado de aggregaçãõ, que as moleculas do ſal diſſolvido : ninguem com tudo hesitará para reconhecer, que a verdadeira cauſa deſta precipitaçãõ he a affinidade maior do alcohol com a agoa, do que da agoa com

o sal , e que se as moleculas salinas , abandonadas pelo seu dissolvente , se aggregaõ , tanto , quanto lhe permite a rapidêz da sua separaçãõ , isto naõ he mais que hum effeito subsequente á decomposiçaõ. A pequenêz e a irregularidade dos crystaes parecem mesmo anunciar , que a aggregaçãõ das partes salinas naõ teve senãõ bem pouca parte neste phenomeno.

Ha logo toda a razãõ de crer , que em todos os phenomenos , de que se questiona , a materia calorifica tem exactamente a mesma influencia , que o alcohol , em a experiencia familiarissima , que eu venho de referir ; isto he , que ella se appropriia huma das substancias combinadas pela sua maior affinidade com ella ; e que a outra resta livre em o estado de solidêz e de aggregaçãõ , que decide a sua temperatura actual.

Eu creio , que terá superfluo multiplicar os exemplos , que estabelecem esta analogia ; mas em o numero daquelles , que nos offerece a pratica quotidiana da Chimica , ha alguns , que merecem ser referidos por esta occasiãõ , em razãõ de que elles daõ a facilidade de seguir

guir os effeitos correspondentes aos grãos extremos, ou ao menos, muito remotos, da escala do Thermometro; e que por isso elles fazem mais sensível a identidade da causa da decomposição pelo frio e pelo calor. Taes são, fobre tudo, a separação da agoa e dos saes, e a concentração dos acidos pela congelação, da mesma forte que pela vaporização da agoa.

Quando se accumula o calor ao redor destes compósitos, a agoa, em razão da sua maior afinidade com este fluido, se eleva com elle; o sal ou o acido são assim separados: hum em crystaes, porque elle he reduzido a hum estado de composição, que não he susceptivel de fluidêz á temperatura actual; o outro mais concentrado, mas sempre fluido, porque elle conserva ainda huma porção d'agoa sufficiente para lhe conservar esta propriedade, e que a força aggregativa das suas moleculas não póde nada, senão em tanto que a agoa lhe he primeiramente tirada por huma afinidade superior.

Quando se diminue o calor ao redôr destes compósitos, o que se faz em os cercando de córpos, que o attrahem mais fortemente

que

que elles , porque tem sido privados deste mesmo calor a hum ponto que dá a vantagem á sua afinidade de composiçaõ com elle; a decomposiçaõ se obra , não pela vaporizaçaõ de hum dos elementos , pois o dissolvente volatil não he affaz abundante para dar a sua fórma a algum delles ; elles não se distinguem senão pela differença da liquedêz á solidêz , e he a agoa a que se torna solida. Mas eu não penso, que se possa por isto desconhecer a verdadeira causa da separaçãõ , que he, que a quantidade, que resta da materia calorifica, não tem ja affaz afinidade com o compôsto , como compôsto , para lhe restar unida ; que a este grão de frio , a porçaõ , que pertencia ao producto da combinaçaõ da agoa e do acido , obedece á attracçaõ electiva mais poderôsa do acido ; e que as moleculas da agoa , assim abandonadas a si mesmas , cedem da sua parte á força aggregativa , unica afinidade que ellas experimentaõ neste instante.

Para conceber de outro modo a cousa seria preciso suppôr , que durante o resfriamento progressivo , e subsistindo ainda a composiçaõ , não he o compôsto mesmo , mas as
suas

suas partes constituentes que soffrem esta perca a grãos desiguaes : ora esta supposição me parece repugnar igualmente , seja aos principios da communicação do calor , seja ás idéas, as mais familiares , sobre as propriedades das combinações , e que no-las representaõ como cõrpos tornados de tal fórte homogneos , que nem hum dos seus elementos pôde exercer as suas proprias affinidades , em tanto que a uniaõ subsiste.

Reparemos tambem , que não se tracta somente de explicar , porque razão hum acido enfraquecido a hum certo ponto cessa de obrar sobre o gelo : poder-nos-hia-mos talvez então contentar de responder, que a esta temperatura a afinidade de aggregação das moleculas da agoa se acha superior á sua afinidade de composição com o acido ; mas era preciso que esta explicação podesse convir ao caso absolutamente correspondente , em que a uniaõ formada do acido e da agoa he destruida pelas mesmas circumstancias do enfraquecimento de hum , e do resfriamento da outra , e em que , por consequencia , a força aggregativa da ultima não pôde vir a ser efficaç, senão pela cessa-

ção da uniaõ. Em huma palavra, eu não vejo com que fundamento se possa subtrahir a materia do calor ás leis da afinidade, nem como se possa conceber huma mudança em o estado de aggregaçã das moleculas de huma substancia qualquer, de outra sorte, que não seja pela sua composiçã com hum dissolvente, que se fixa pela afinidade, e que não pôde ser expulso senão pela afinidade.

Eu não imagino que se achem grandes difficuldades em admittir, que sendo a temperatura abaixada a hum certo ponto, o acido se apodére da maior parte do calor restante, com exclusã da agoa: os Physicos tem notado de muito tempo a esta parte, que augmentos iguaes de calor não affectavaõ igualmente todos os córpos, que huma mesma materia não seguia sempre em as suas rarefacções, e condensações huma correspondencia regular com os grãos do Thermometro; e qual pôde ser a causa destas variações, senão huma differente disposiçã a unir-se ao principio expansivel, segundo as diversas temperaturas? Não ha necessidade de procurar as provas desta possibilidade fóra dos phenomenos

nos, que dão lugar á questaõ ; basta considerar o que se passa nas diferentes combinações da agoa e do acido vitriolico a diferentes temperaturas. Expõe-se a hum calor superior ao da agoa fervendo o acido vitriolico enfraquecido ; a agoa, que entrava nesta composição, se separa em estado de dissolução vaporósa. A temperatura media, este acido concentrado se combina á agoa, e precipita em grande parte o calor, que lhe era unido. A alguns grãos abaixo do termo do gelo, este acido se congela inteiramente com a agoa, que lhe he ainda combinada ; diluido com duas partes d'agoa, elle soffre hum frio de 15 grãos sem dar algum signal de congelação ; ainda mais diluido, elle começa a gelar-se a 10 gr. (*Veja-se ACIDO VITRIOLICO, §. VI.*)

Esta alternativa de propriedades, que tem evidentemente o seu principio em as diversas proporções de composição, me faz nascer a idéa de huma ultima objecção, que não será provavelmente a menos consideravel. O acido, que deixa a agoa, que sôbe em vapores, assim como aquelle, que ella abandona em se congelando, não he o acido absolutamente puro :

elle conserva sempre huma porção de agoa ; mesmo alem daquella, que se poderia julgar essencial ao seu estado salino ; por quanto , para não fallar ainda mais que do acido vitriolico , está bem longe de que elle se possa nestas operações levar ao gráo de concentraçãõ daquelle, que nós chamamos acido vitriolico glacial, que nós obtemos em fôrma crySTALLINA solida, que a conserva á temperatura dos nossos estios, e que neste estado se une com tanto impeto á humidade do ar atmospherico , logo que se lhe permite o contacto com elle. (Veja-se ACIDO VITRIOLICO FUMANTE.) Donde resulta , que isto não he propriamente huma separaçãõ da agoa e do acido , mas sómente a separaçãõ de huma porção de agoa , que sobre-compunha huma certa combinaçãõ do acido e da agoa : ora eu fiz ver em a Secçãõ precedente, que se não devia julgar da afinidade de composiçãõ de dous cõrpos pela afinidade do compõsto com hum dos seus principios por excesso. Concebe-se bem, que com effeito o gráo de temperatura , ao qual a agoa depõe huma parte do sal, que ella tinha dissolvido a huma temperatura mais elevada , não pôde ser dádo pela

la medida absoluta da affinidade da agoa com o sal.

Concordaõ todos em que, durante o progresso da refrigeraçãõ, a força aggregativa das moleculas da agoa não pôde restar a mesma; he igualmente evidente, que a affinidade do acido com huma nova porçãõ d'agoa muda de instante a instante, á medida que elle se concentra, ou que elle se dilúe; sabe-se em fim, que os augmentos e diminuições destas potencias não são nem correspondentes entre si, nem ainda sempre proporcionaes á quantidade de calor acrescentado, ou subtrahido, a ponto de que estas potencias tomem alternativamente vantagem huma sobre a outra a differentes grãos: não teriamos logo senão quantidades variaveis sem algum termo fixo para servir de base a huma Taboa de affinidades.

Estas reflexões me parecem sufficiente-mente estabelecer, que nós não temos, ao menos até o presente, algum meio de determinar, com alguma precisão, a resistencia, que duas substancias combinadas oppõem á sua separaçãõ; que as decomposições, que se obraõ
por

por addiçãõ ou subtracçãõ da materia do calor , sãõ phenomenos totalmente analogos ás precipitações pela affinidade de hum terceiro corpõ , e que ellas não podem da mesma fórte fervir , senãõ a regular a ordem respectiva dos principios , que sãõ póstos em acção em as circumstancias dadas.

III. As affinidades dos córpos, que se unem (diz Macquer) produzem em as operações chemicas effeitos proporcionados á facilidade, com que elles se unem , e á força d'adherencia, com que elles restaõ unidos; *póde-se reputar a affinidade dos córpos em geral, como estando na razaõ compósta destas duas propriedades.*

Este celebre Chimico parece não ter abraçado esta opiniaõ media , senãõ porque elle estava bem convencido , que nem a facilidade da uniaõ (que elle avaliava tambem pela *promptidaõ* da dissoluçãõ) , nem a resistencia á separaçãõ podiaõ por si só fervir de regra ; e eu não tenho nada que ajuntar ás provas, que tenho dado desta verdade. Eu me limitarei pois a observar; 1.º Que sendo estes dous methods, não sómente reconhecidos insufficientes , mas fundados sobre relações, que não correspondem

necessariamente com a potencia, que se deve determinar, que dependem muitas vezes de causas estranhas, não ha alguma probabilidade de que a sua reuniaõ possa dar resultados exactos; 2.º Que quando isto se pudesse esperar, nós não estaríamos mais adiantados, por falta de meios para achar valores comparaveis desta *facilidade*, e desta *adberencia*. Seria pois hum principio puramente abstracto, que acharia sem duvida applicações uteis em outras occasiões, se elle fosse demonstrado, mas que seria aqui de pouco soccorro, pela difficuldade de verificar a sua conformidade com as Taboas de precipitações: por isso o sabio Author, que o propôs, não se explicou sobre o modo, porque elle pensava, que se pudesse obrar e calcular, para daqui tirar valores exactos.

IV. O systema de Mr. Kirwan exige hum exame hum pouco mais profundado; eu tenho annunciado, que elle avaliava a afinidade dos acidos com as bases pelas diversas quantidades, que elles exigiaõ para a sua saturaçaõ; he preciso ver presentemente como elle estabelece este principio.

Mr. Kirwan se applicou primeiramente a

determinar a quantidade do *acido real*, que se acha em cada hum dos tres acidos mineraes, a hum dado gráo de pêsso especifico, isto he, a quantidade de acido, menos a quantidade de agoa, da qual he impossivel o priva-lo. Achar-se-hão n'outro lugar as experiencias, e os calculos que lhe serviraõ de bases, as Taboas que elle delineou para indicar conseguintemente as quantidades de acido real e de agoa, que contem os tres acidos a differentes grãos do Areometro, e algumas reflexões sobre a construcção destas Taboas. (Veja-se ACIDO VITRIOLICO, §. IV; ACIDO NITROSO §. V, e ACIDO MURIATICO.) Basta aqui saber, que este celebre Chimico, considerando o gaz acido muriatico como o acido real, ou em estado de seccura, del-le carregou quantidades dadas de agoa; observou os pêsos que ellas tinhaõ adquirido absorvendo este gaz, e determinou a sua relação com o augmento de pêsso especifico; de maneira que não havia mais necessidade, que de conhecer a densidade de hum similhante licor, para avaliar as proporções d'agoa e de acido real, de que elle era compôsto. Não sendo o mesmo processo applicavel aos acidos nitrôso e

vitriolico, que se não obtem em estado de gaz, M. Kirwan procurou determinar o pêso especifico do acido real, contido nestes licores, calculando-o, na supposição de que a huma dada quantidade igual de acido real os tres acidos mineraes eraõ saturados por huma igual quantidade de potassa; e tendo-se achado os resultados destes calculos conformes com as observações dos pêsos especificos destes acidos diluidos com diversas quantidades d'agoa conhecidas, elle concluiu a verdade do principio, que elle tinha supposto.

Por meio deste primeiro dado, do *acido real* existente em os tres acidos mineraes, Mr. Kirwan emprehendeo determinar as doses das partes constituentes da maior parte dos saes, que delles são formados, e que tem por bases os alkales, as terras, e as substancias metallicas. Elle empregou os meios os mais engenhosos, e precauções exquisitas para obter o ponto preciso de saturação, para evitar todos os accidentes, que acompanhaõ ordinariamente estas experiencias, e que as fazem taõ incertas. Eu terei occasião de fazer conhecer bem depressa os seus resultados; eu não devo occu-
par-

par-me neste momento mais que do systema, ao qual ellas o conduziraõ. Eis-aqui como elle mesmo o expõe.

Quando se tem huma vêz determinado a quantidade de cada hum dos acidos mineraes necessaria para faturar as differentes bases, (exceptuando as bases metallicas, que exigem hum excessõ de acido) he facil de achar a quantidade de acido de huma base qualquer, que huma dada quantidade de cada hum dos acidos mineraes pôde tomar: porquanto, se 100 grãos de huma base qualquer, pedem para a sua dissoluçãõ ao ponto da faturaçãõ huma quantidade a de acido, a quantidade desta base, que poderaõ dissolver 100 grãos do mesmo acido será $\frac{10000}{a}$.

Depois de ter feito sentir todas as vantagens, que pôde produzir este conhecimento, o Auctor ajunta. „ Mas o objecto principal, „ que eu me tenho propõsto ha pouco n'estas „ experiencias, tem sido determinar o grão „ de affinidade, ou de attracçãõ, que existe „ entre os acidos mineraes e as differentes bases, com as quaes elles podem combinar-se; „ ob-

„ objecto da maior importancia , pois que
 „ elle deve servir de fundamento á Chimica ,
 „ considerada como sciencia A desco-
 „ berta da quantidade de acido real existente
 „ em cada hum dos acidos mineraes em li-
 „ cor , da proporção d' acido real , que huma
 „ dada quantidade de base exige para a sua sa-
 „ turação , me conduzio, sem o pensar, a hum
 „ methodo que me parece ser o verdadeiro ,
 „ para determinar o gráo da attracção de cada
 „ hum dos acidos com as diversas bases , ás
 „ quaes elles podem unir-se ; por quanto era-
 „ me impossivel não notar. „

1º. *Que a quantidade de acido real , necessaria para saturar hum pêsso dado de cada huma das bases , está na razão inversa da affinidade das bases com o acido.*

2º. *Que a quantidade de cada huma das bases, necessaria para saturar huma quantidade dada de cada acido , he na razão directa da affinidade do mesmo acido com a base.*

He assim que 100 grãos de cada hum dos acidos pedem huma maior quantidade d' alkali fixo para a sua saturação , do que de terra calcaria ; mais desta , que de alkali volatil , do
 que

que de magnesia; em fim, mais de magnesia, que de alumina, como indica a Taboa seguinte.

Quantidades de bases, que 100 grãos de cada hum dos acidos mineraes pedem para a sua saturação.

	de potassa	-	soda	-	cal	-	ammon.	mag.	alum.
Acido vitriolico	- - 215	- - - -	165	- -	110	- 90	- 80	- 75.	
Acido nitrôso	- - 215	- - - -	165	- -	96	- 87	- 75	- 65.	
Acido muriatico	- - 215	- - - -	158	- -	89	- 79	- 71	- 55.	

„ Como as relações destes numeros se
 „ achão conformes com tudo o que as experi-
 „ encias ordinarias nos ensinaõ, tocante á affi-
 „ nidade dos acidos com as suas bases, poder-
 „ se-haõ reputar como a expressãõ conveni-
 „ ente do grão desta afinidade. . . . Assim a
 „ afinidade do acido vitriolico com a potassa,
 „ isto he, a força, com a qual elles se unem
 „ ou tendem a unir-se entre si, he para a affi-
 „ nidade do mesmo acido com a cal :: 215
 „ grãos : 110, e para aquella com que o acido
 „ nitrôso attrahe a cal :: 215 grãos : 96 &c. „
 „ Em fim, Mr. Kirwan applica estes resul-

ta-

tados ás affinidades, que eu tenho chamado por concurso. Elle considera pois ao mesmo tempo; 1º. as forças que se oppõem á decomposição, ou que tendem a conservar os corpos em o seu estado actual; 2º. as forças que tendem a obrar a decomposição, e a formar huma nova uniaõ; elle chama as primeiras *affinidades quiescentes*, e as segundas *affinidades divellentés*. Já se tem podido notar, pelo uso que eu tenho feito, depois d'elle, desta distincção, quanto ella he vantajósa, e mesmo necessaria, para dar huma justa idéa do que se passa nas operações, em que se encontraõ ao mesmo tempo muitas substancias.

Isto he bastante para fazer conhecer o principio sobre que Mr. Kirwan funda o seu methodo. As experiencias, que elle exige para se tirarem consequencias exactas, offerecem sem duvida difficuldades, muitas vezes invençiveis, ou ao menos, que tem feito até o presente o escolho da arte da analyse entre as mãos mesmo dos mais habéis Chemicos; mas seria tanto mais defarrazado rejeitar este methodo, pela consideração destes obstaculos, quanto, seja pelo que pertence a este objecto,

seja

seja por outras applicações não menos uteis , e mais frequentes ainda , a determinação das proporções dos ingredientes , ou das partes constituentes dos saes, e de todos os compósitos em geral, he reputada hoje, de commum accordo , como o ponto o mais importante para adiantar a theoria, e para aperfeiçoar a pratica de todas as operações. Limitemos-nos pois a examinar se o caminho , que seguiu Mr. Kirwan, he ao abrigo de toda a objecção ; e se he verdade , como elle o pensa , que obtido huma vez este fim, ao menos por aproximações que satisfacção , se possaõ daqui tirar expressões numericas das relações das affinidades.

Naõ pôde senão applaudir-se a idéa felicissima do celebre Academico de Londres , de ter obtido o acido muriatico em o seu estado gasoso para formar depois hum acido liquido, do qual elle conhecia antecipadamente a quantia de agoa que o punha em licor. Eu não fei com tudo , se se pôde affirmar, que o gas acido mutiatico he absolutamente privado de agoa ; eu concebo que se pode reputar como secco, o que he muito differente: huma materia he secca quando ella não molha , quando ella não
deixa

deixa sobre os corpos , aos quaes a agoa he susceptivel de apegar-se, alguma das suas partes com a forma , ou ao menos com a apparencia de hum fluido aquôso. Mas pôde concluir-se daqui , que huma tal materia não admittê alguma porção d'agoa em a sua composição? Não sem duvida ; porquanto, a agoa da crystallizaçã dos saes não molha, e o gelo, que não he fenaõ a agoa , se torna secco a huma certa temperatura. O gas acido muriatico, da mesma forte que o gas acido sulphurôso, he absorvido, como se sabe, facilmente na agoa, sem dar algum indício de decomposição, sem pôr em liberdade huma quantidade sensivel de calor : estas circumstancias parecem indicar, que isto he antes huma sobrecomposição com a agoa, do que huma primeira composição; emfim nós não estamos ainda affaz adiantados para pronunciar, que não haja huma porção de agoa effencial ao estado salino acido; e neste caso, o acido muriatico gasôso não seria mais exempto della, que o gás acido mephitico, que o gas acido sulphurôso, e que o acido vitriolico fumante, cujos crystaes se conservaõ seccoos, em quanto não tocaõ nada, que possa fornecer-lhe agoa. Na

Na verdade, poderia talvez ser indifferente á hypothese de Mr. Kirwan, que a agoa fosse huma das partes essenciaes constituentes do gaz acido muriatico, pois que elle não seria menos, porisso, o acido privado de toda a agoa superabundante, o acido reduzido á sua substancia propria, em huma palavra, *o acido real*; com tudo haveria muito mais razaõ de recear, que este estado gazoso do acido muriatico não fosse rigorosamente constante, que elle não fosse hum indicio mais seguro da sua concentraçãõ ao ultimo grão, do que o estado de vapores, que tomaõ os outros dous acidos mineraes; e como estes não gozãõ da mesma propriedade, pois que elles se não podem chegar ao mesmo ponto de concentraçãõ, he ainda permittido duvidar, se fica sómente sendo necessario, que o seu *maximum* de potencia se ache nos limites indicados por effeitos, de que elles não são susceptiveis.

Faltando esta primeira base, o Auctor procurou suppri-la estabelecendo por experiencias, que os tres acidos mineraes tem huma igual afinidade com os tres alkales fixos, e que as quantidades, que elles exigem destes al-

alkales

kales para a sua faturação , são proporcionaes á quantidade de acido real, que nellas se acha. Mas eu não posso reputar como decisivas aquellas destas experiencias , que não provaõ a primeira proposição senão suppondo a segunda, e a segunda , senão tendo a primeira por demonstrada: ora , deve convir-se , que o maior numero dellas , he affectado desta correlação hypothetica. Mr. Kirwan esperava bem , que os Chemicos mostrariaõ tanto mais difficuldade em acreditar as provas directas do primeiro facto , quanto elles sabiaõ melhor , que o acido vitriolico decompunha o nitro e o muriato de potassa , e que assim elle devia começar por conciliar este phenomeno com a igualdade d'affinidade da potassa com os tres acidos. Para isso elle observa , que os acidos nitrôso e muriatico decompõem tambem o vitriolo de potassa; que á vista disto estas decomposições reciprocas não podem depender senão de huma affinidade dobrada ; que a materia do calor he o quarto corpo, que produz este concurso; que o sal neutro não he decomposto por simples dissolução em hum acido differente ; que a decomposição do nitro não começa senão quan-

do o acido nitrôso se converte em gas ; que os tres acidos tem huma diferente capacidade para conter a materia do calor ; emfim, que contendo o acido vitriolico mais , ou ao menos abandonando huma maior quantidade que os outros dous , quando se une aos alkales , deve acontecer, quando se mete em contacto com o nitro , ou muriato , que o feu calor passe ao outro acido , o qual , adquirindo por isso hum grão de rarefacção consideravel , he expulso da base alkalina , aindaque elle com effeito attrahe taõ poderosamente. Para apoiar esta explicação , Mr. Kirwan refere alguns ensaios comparados sobre esta diferente capacidade de calor dos tres acidos , donde resulta , que quando se lança , por huma só vez , sobre huma igual quantidade da mesma potassa , pêsos iguaes de cada hum dos acidos vitriolico , nitrôso , e muriatico , contendo exactamente a mesma quantidade de acido real , as quantidades de calor produzido , medidas pelo Thermometro de Farenheit , são :: 138 : 120 : 60.

Esta explicação não pôde ser admittida senão em a supposição, de que ha exactamente decomposição reciproca do nitro pelo acido

vitriolico , e do vitriolo de potassa pelo acido nitrôso ; ora , esta correspondencia não existe , pois que o acido vitriolico decompõe completamente o nitro , e que , segundo a observação de Bergman , o acido nitrôso não toma fenaõ huma porção da base ao vitriolo de potassa , e não faz assim outra cousa mais do que pô-lo em estado de sal com excesso de acido . Eu não accrescentarei nada ao que tenho dito a este respeito em a primeira Secção deste §. aonde se pôde ver (pag. 562. *) o symbolo desta operação reduzida ás suas verdadeiras circumstancias , e levada aos seus verdadeiros principios.

Eu não devo deixar ignorar , que Mr. Kirwan não , pertende elle mesmo , que a decomposição do vitriolo de potassa pelo acido nitrôso seja ja mais completa. Elle confessa , pelo contrario , que as suas experiencias se conformaõ sobre este ponto com as de Bergman , pois que tendo metido 60 grãos de vitriolo de potassa em huma mistura de 100 gr. d' agoa com 60 gr. de acido nitrôso , a 1,355 de pêsõ especifico (que tinha consequentemente outro tanto

S 2

de

(*) 141 desta traducção.

de acido real, como os 60 gr. de vitriolo); achou no fim de 8 dias o sal inteiramente dissolvido, sem algum signal de decomposiçãõ, e que elle não obteve nitro pela evaporaçãõ do licor.

Para dar a soluçãõ desta nova difficuldade, Mr. Kirwan indica outras proporções, por meio das quaes elle obteve huma decomposiçãõ, mesmo sem ajuda do fogo, porque o acido nitrôso, que elle tinha posto na mistura em muito maior dose, podia, ainda que tendo realmente menos calor especifico que o acido vitriolico, abandonar-lhe, neste caso, huma sufficiente quantidade para o separar. Eu opporei a esta distincçãõ duas reflexões: a primeira, (he) que senão vê como o calor da porçãõ do acido nitrôso, que não deve entrar em a nova combinaçãõ, pôde tornar-se livre e contribuir para a decomposiçãõ: a segunda funda-se sobre os processos mesmos das duas experiencias; em huma Mr. Kirwan julga a não-decomposiçãõ pela evaporaçãõ do licor; em a outra, só pela acçãõ da mistura sobre o antimonio: he evidente, que os dous meios deviaõ ser igualmente applicados a huma, e a outra, e que sem esta precauçãõ, de que o Auctor não

naõ falla , os dous resultados naõ podem ser comparados , para tirar consequencias das suas differenças.

Mr. Berthollet , que seguiu , e confirmou a opiniaõ de Bergman por huma serie de experiencias feitas com cuidado , propôs , em a Memoria, que leo á Academia das Sciencias a 19 de abril de 1785 , outras observações naõ menos importantes sobre as provas de Mr. Kirwan ; eu naõ posso fazer melhor do que resumilas aqui.

1.º Concorda-se geralmente, em que a dilatabilidade de hum acido pelo calor pôde entrar por muito na decomposição de hum sal por outro acido : a Chimica fornece grande numero de exemplos ; mas isto he sempre nas operações, nas quaes se emprega o fogo das fornalhas , para accumular a materia do calor , e naõ quando naõ ha mais que hum fraco calor produzido pela mistura mesma , á temperatura ordinaria ; isto he entaõ huma taõ pequena parte das forças , que pôde ser desprezada.

2.º Mr. Kirwan (diz Mr. Berthollet) avalia o calor especifico dos tres acidos mineraes pelo calor , que se sepára quando se mistura ,

obico

em

em igual quantidade de acido real, com igual quantidade de dissoluçãõ alkalina; ora esta observaçãõ não determina o calor especifico, ella provaria antes, que o alkali tem mais afinidade com o acido vitriolico, do que com o acido nitrôso, segundo o pensamento de Mr. Monge, que quanto mais os côrpos se combinãõ intimamente, mais elles lançaõ fóra do principio do calor.

3.º Mr. Kirwan não faz mençãõ da força com que o alkali tende a unir-se com hum excessõ do acido vitriolico, a qual he com tudo real, e bem provada. O que Mr. Berthollet chama aqui afinidade do alkali com o excessõ de acido, he o que eu julguei dever chamar afinidade do sal neutro com hum excessõ do seu acido, ou do compôsto com o excessõ de hum dos seus principios, do que se tem visto mais acima hum grande numero de provas, que se apoiaõ mutuamente, e põem este ponto de theoria fóra de duvida.

4.º Mr. Kirwan não faz da mesma sorte conta com a mudança, que experimenta o acido muriatico, quando se sobre-carrega de ar vital, mudança feita sensivel pela producçãõ do
acido

acido muriatico dephlogisticado, e que explica muito mais naturalmente a decomposição dos faes nitrófos pelo acido muriatico.

5.º O modo de Mr. Kirwan de julgar as decomposições pelos reactivos, o obrigava a fazer entrar no calculo das forças a affinidade das substancias, que elle empregava para este fim; pois que ella concorria necessariamente com o acido livre a romper a uniaõ do acido vitriolico com a base alkalina; elle com tudo a despresou totalmente.

Se deste primeiro exame dos principios do systema se passa ao que diz respeito mais particularmente ás proporções do acido real, á composição dos saes, e ás applicações destes dados ás affinidades por concurso, se descobrem outros muitos motivos de duvida, e de incerteza.

Relativamente á quantidade de acido real, Mr. Kirwan a calculou na supposição, de que o augmento de densidade nas misturas de agoa e de acido vem unicamente da perda do calor, que experimenta o acido, e ver-se-ha no artigo *Acido vitriolico* §.IV, que he a agoa mesma, que
soffre

soffre a maior parte desta perda (a), que ella deve diminuir de volume em proporção, e por consequencia, que he necessario tirar a densidade do acido toda aquella, que a agoa adquire neste uniaõ.

Huma observaçoõ, na qual eu naõ fei que se tenha pensado atégora, me parece feita para confirmar esta consequencia, e para verificar ao mesmo tempo o que eu tenho dito mais acima, que podia haver huma porçoã d'agoa effencial ao estado salino acido: esta observaçoõ tem por objecto a relaçoã do pêso especifico do acido vitriolico concreto fumante.

Naõ permittindo a propriedade deste acido de attrahir muito poderosamente a agoa do ar atmospherico, de se elevar immediatamente em fumo com ella, pelo calor que se separa, (*Veja-se ACIDO VITRIOLICO FUMANTE*), de o submeter aos processos hydrostaticos ordina-

rios ;

(a) Depois da publicaçoã do volume, que contem este artigo, Mr. Kirwan me escreveu com aquella franqueza, que naõ pertence senaõ a homens de huma ordem superior, que elle aprovava a minha conclusaõ sobre o pêso especifico dos acidos, *que elle estava seguro agora, que a agoa mesma era condensada, e que o calor, que se separava das misturas, vinha principalmente, senaõ totalmente, da agoa.*

rios ; eis-aqui como eu suppri para fazer esta experiencia taõ exacta como era possivel.

Este acido tinha sido vafado do recipiente para hum frasco , no tempo que elle era ainda fluido , com todas as precauções necessarias para que naõ estivesse muito tempo exposto ao ar, e o frasco tapado immediatamente com cuidado. Elle se tinha formado pelo frio em bellos crystaes transparentes , absolutamente seccos , sómente molhados em alguns lugares da superficie por aquella substancia negra , que cõra sempre este acido, quando elle naõ he defendido do contacto do ar, e que Mr. Berthollet provou naõ ser mais que o enxofre , que perdeo o principio acidificante necessario á sua saturação. (*Mem. da Acad. R. das Scienc. ann. 1782 pag. 598.*) Este acido se tinha conservado havia mais de hum anno sem alteração , sem que se tivesse separado a menor porção de licor , ainda que eu tivesse destapado duas ou tres vezes o frasco para fazer ver a algumas pessoas o fumo que sahia , e que tomava a sua direcção para baixo como hum fluido muito mais pesado que o ar.

Eu principiei por tomar exactamente o
pêlo

pêlo do frasco estando ainda tapado; feito isto eu o destapei, e immediatamente acabei de o encher com mercurio revificado do cinabre, que eu tinha tido o cuidado de fazer ferver, para o privar de toda a humidade. Como os crystaes quando se formáraõ se tinhaõ hum pouco despegado do fundo, eu tinha tido tambem a precauçaõ de abrir a crufta superior com hum instrumento de vidro, para que o mercurio podesse passar ao travéz, e encher todos os intersticios. O frasco foi entaõ pesado de novo com a sua rolha; elle foi pesado da mesma sórte depois de ter sido completamente vazio, e limpo; em fim, elle foi pesado cheio de mercurio.

Eu notarei, que apenas se acabou de pesar segunda vez, isto he, quando o frasco continha o acido e mercurio, a rolha se elevou por huma especie de entumescencia, occasionada porque o acido se levantava em fórma de hum licor muito escuro acima do mercurio; eu não sei a que se possa attribuir a liquefacçaõ do acido, pois que o mercurio era perfeitamente secco, e frio á temperatura da casa, que era naquelle dia a 10 grãos e $\frac{1}{4}$ acima de zero;

pó-

póde-se conjecturar, que a compressão teve alguma parte neste phenomeno, e determinou mesmo hum principio de reacção. Mas, tendo o pêso sido tomado antes, esta circumstancia, longe de induzir incerteza em o resultado da experiencia, serve pelo contrario a provar que toda a capacidade do vaso foi exactamente cheia pelas duas materias. Finalmente, a maior parte do acido se achou ainda em crystaes, que fizeraõ, cahindo na agoa, o mesmo ruido, que o ferro em braza, quando eu quiz despejar o frasco.

Por meio dos dados acima, foi-me facil reconhecer, que o acido concreto pesava elle só 596, 4 gr., que elle tinha occupado no frasco hum volume igual ao de 4139, 9 gr. de mercurio; o que dá, segundo as Taboas de Mr. Briffon, a relação do pêso especifico deste acido para a agoa :: 19546 : 10000.

Como neste estado de seccura, o acido vitriolico não póde estar muito longe do ultimo grão de concentraçãõ, supposto mesmo que haja hum termo, alem deste ponto, e que elle possa existir sem a porçãõ de agoa, que tem ainda estes crystaes, o que me parece difficil

facil de conceber ; ha fundamento para concluir, que a densidade, que Mr. Kirwan assigna ao acido real de 42260, he inteiramente excessiva, e que assim devem esperar-se outras provas do systema, que elle estabeleceo sobre esta base.

Sobre a composiçãõ dos saes Mr. Kirvan não se acha concorde nem com Bergman, nem com Mr. Wenzel, nem com algum dos Chemicos que tem tido occasiãõ de determinar as proporções dos ingredientes de alguns destes compóstos. Eu não fallo sómente dos saes metallicos, que presentaõ muitas mais difficuldades, em razaõ de que elles não se achaõ ja mais senãõ com excesso de acido, e a respeito dos quaes lhe era impossivel obter o seu fim ; pois que elle não considerava os metaes nestas diffoluções senãõ como reduzidos em cal pela perda do seu phlogisto, sem fazer conta do principio acidificante, que elles tomaõ humas vezes á agoa, outras vezes ao acido, que elles decompõem, que muda em consequencia os pêsos respectivos, e produz hum concurso de affinidades : as differenças de resultados não são menos consideraveis para com os saes al-

kali-

kalinos e terreos , cuja analyse e composiçaõ directa são muito menos susceptiveis de erro , e de incerteza. Põde-se julgar pela Taboa seguinte , na qual eu julguei dever comparar as doses indicadas por estes tres Chimicos.

Para intelligencia desta Taboa , e para recolher o fructo da comparaçaõ , que ella offerece , sem levar muito longe as suas consequencias , he preciso ser advertido :

1.º Que Bergman tomou os saes crystalizaveis no estado de crystaes bem enxutos , e os saes deliquescentes bem seccos , mas naõ calcinados a hum fogo capaz de volatilizar huma parte do seu acido.

2.º Que sendo o objecto de Mr. Wenzel principalmente determinar a relaçaõ de quantidade do acido á base no ponto de saturaçaõ , elle os considera hum e outro como puros , sem fazer caso de alguma porçaõ de agoa , ou elle julgasse pode-la deduzir pelo calculo , ou elle a supponha completamente separada pela calcinaçaõ , ou liquefacçaõ dos saes ao fogo.

3.º Que o ponto de desecaçaõ , em que Mr. Kirwan toma os saes , he ordinariamente a 100 grãos da escalla de Farenheit , ou 30,22 da de Reaumur.

4.º Que ,

4.º Que , quando se não acha expressãõ (na Taboa) da quantidade d'agoa , as outras duas quantidades indicaõ as proporções respectivas d'acido e de base necessarias á saturaçãõ , e que existem em o quintal do compõsto.

Tendo dado Mr. Kirwan a respeito de alguns faes a determinaçaõ das partes componentes em dous estados diferentes, isto he , simplesmente seccos , e depois da calcinaçaõ , eu referi huma e outra nesta Taboa , para não ommittir alguma das condições , que podem estabelecer o paralelo.

T A B O A

Das Proporções das partes constituentes em alguns fâes, segundo
M.M. Bergman, Wenzel, e Kirwan.

Nomes dos fâes

Segundo Bergman

Segundo Mr. Wenzel

Segundo Mr. Kirwan.

Contém por 100.

	Segundo Bergman			Segundo Mr. Wenzel			Segundo Mr. Kirwan.		
	Acido	Bafe	Agoa	Acido	Bafe	Agoa	Acido	Bafe	Agoa
Mephi- to.									
de barota	7	65	28						
de cal	34	55	11	43,2	55,7	1,1	32,42	55,92	11,66
de magnesia	25	45	30	32,5	41,7	25,8			
de alumina	76,92	23,08					26	74	
de potassa	20	48	32	30			22,457	77,543	
de foda	16	20	64	40			20	35	45
ammoniacal	45	43	12	53,7			53	44	3
de barota	13	84	3						
de cal	46	32	22	59,8	40,2		29,44 39	32, 42	38,56 19,secco
de magnesia	33	19	48	30,63	16,87	52,5	23,75 45,67	19 36,54	57,25 17,83 secco
de alumina	38	18	44	9,06	11,66	79,28	23,94 42,74	18, 32,14	58,06 25,02 secco
de potassa	40,5	51,5	8	45,25	54,75		28,51	66,32	5,2
de foda	28	16	58	55,73	44,27		13,19 29,12	21,57 48,60	64,94 22,28 secco
ammoniacal				58,75	41,25		51,42	48,58	
de zinco	40	20	40	53,81	46,19		23,92	76,08	
de ferro	39	23	38	57,83	42,17		27,03	72,97	
Vitrio- lo.				61,08	38,92		21,74	78,26	
de cobalto									
de nickel							23,82	76,18	
de chumbo	30,08	69,92		30,24	69,76		19,53	80,47	

d'estanho

Nomes dos fâes

Contém por 100.

Segundo Bergman

Segundo Mr. Wenzel

Segundo Mr. Kirwan.

	Acido	Bafe	Agoa	Acido	Bafe	Agoa	Acido	Bafe	Agoa
d'estanho				43, 57	56, 43		42, 02	57, 98	
de cobre	46	26	28	55, 6	44, 4		27, 03	72, 97	
de bismutho				79, 12	20, 88		28, 57	71, 43	
d'antimonio							33, 33	66, 67	
d'arsenico							27, 03	72, 97	
de mercurio	15, 97	84, 03		65, 54	34, 45		18, 79	81, 21	
de prata	25, 37	74, 63		68, 57	31, 43		20, 41	79, 59	
de cal	43	32	25	66, 18	33, 82		33, 28	32	34, 74
de magnesia	43	27	30	72	28		35, 64	27	37, 36
d'alumina				40, 75	59, 25		60, 48	39, 52	
de potassa	33	49	18	51, 87	48, 13		29, 89	63, 97	6, 14
de sôda	43	32	25	62, 5	37, 5		30	52, 18	17, 82
ammoniacal				64, 96	32, 29	2, 75	53, 96	46, 04	
de zinco				65, 22	34, 78		24, 74	75, 26	
de ferro				51, 72	48, 28		28, 17	71, 83	
Nitro. de cobalto				61, 8	38, 2		22, 22	77, 78	
de nickel							20	80	
de chumbo				23, 03	76, 97		21, 51	78, 49	
de estanho				33, 9	66, 1		45, 45	54, 55	
de cobre				65, 22	34, 78		28, 17	71, 83	
de bismutho				49, 41	50, 59		25, 9	74, 1	
d'antimonio							37, 41	62, 59	

Nomes dos fâes

Segundo BergmanSegundo Mr. WenzelSegundo Mr. Kirwan.

Contém por 100.

Muria-
to.

	<u>Segundo Bergman</u>			<u>Segundo Mr. Wenzel</u>			<u>Segundo Mr. Kirwan.</u>		
	Acido	Bafe	Agoa	Acido	Bafe	Agoa	Acido	Bafe	Agoa
d'arsenico							31,25	68,75	
de mercurio				22,45	77,55		19,38	80,62	
de prata				35,71	64,29		21,05	78,95	
de barota	23,57	76,43							
de cal	31	44	25	50,88	49,12		42,56	38	19,44
de magnesia	34	41	25	55,03	44,97				
d'alumina	68,77	31,23		27,85	72,15		63,43	36,57	
de potassa	31	61	8	35,25	64,75		28	65,45	6,55
de foda	52	42	6	45,6	54,4		33,3	50	16,17
ammoniacal				49,02	50,98		56,53	43,47	
de zinco				42,44	57,56		24,27	75,73	
de ferro				48,65	51,35		27,4	72,6	
de cobalto				45,45	54,55		21,28	78,72	
de nickel							26,66	77,34	
de chumbo				27,31	72,69		20	80	
d'estanho				35,06	64,94		43,48	56,52	
de cobre				47,78	52,22		27,4	72,6	
de bismutho				36,4	63,6		28,57	71,43	
d'antimonio				50,14	49,86		33,56	66,44	
d'arsenico				57	43		25,64	74,36	
de mercurio				24,31	72,5	3,19	18,59	81,41	
de prata	24,81	75,19		24,76	75,24		19,23	80,77	

Eu tenho fufficientemente annuciado que a minha intençãõ, dando esta Taboa, era mais o fazer perceber ao primeiro golpe de vista as differenças das proporções indicadas por estes tres grandes Chimicos, do que tirar della resultados, que se podessem fazer servir seguramente de regra em as analyfes; com tudo, eu espero que ella poderá ser ainda de alguma utilidade, seja para guiar-nos em a escolha dos meios de chegar a determinações mais rigorosas, seja offerecendo approximações, que bafstem algumas vezes, e com as quaes nos devemos contentar até que tenhamos alguma coufa mais perfeita. Isto he o que me tem movido a reuni-las, e reduzi-las todas a exprefões taõ comparaveis como era poffivel. Eu passo agora ao exame das confequencias, que se pode m tirar destas proporções de composiçãõ *pró* ou *contra* o systema do fabio Inglez, e em geral para a soluçãõ deste grande problema da determinaçãõ das affinidades.

1.º Mr. Kirwan foi o primeiro, que percebeo a pouca conformidade dos seus resultados com os de Bergman, e elle confessa que esta comparaçãõ o inquietou por muito tempo,

po, tendo aliaz a maior confiança em a sua destreza e na sua intelligencia; mas elle crê poder assegurar, que a *differença* be mais *apparente do que real*, porque Bergman não destinguio fenaõ a agoa da crySTALLIZAÇÃõ, e não aquella que ficava unida ao acido, em o feu mais alto grão de concentraçãõ; de sôrte que o que elle chamou *acido* segundo o uso, não era ja fenaõ huma mistura de *acido real* e de huma porçãõ d'agoa (1). Concebe-se facilmente que esta circumstancia, junta á incerteza da igualdade

(1) Mr. Kirwan se faz aqui hum argumento de que Bergman, depois de ter dado no I. volume dos seus Opusculos a composiçãõ do vitriolo de ferro, como eu a tenho referido na Taboa precedente, diz (§. 12. da sua *Dissertat. sobre os productos dos volcanos*) que este sal tem 24 d'acido, 24 de ferro, e 52 d'agoa. Isto supporia que esta determinaçãõ corrige a outra; e he precisamente o contrario, como se pôde julgar, seja pela comparaçãõ das datas desta obra, seja pela ediçãõ da *Dissertaçãõ sobre os productos volcanicos*, que faz parte do III. volume dos Opusculos, impresso em 1783 á vista do Auctor, e do qual elle me enviou hum exemplar assignado por elle mesmo, onde elle indicou a respeito do vitriolo de ferro as mesmas proporções de composiçãõ, que na *Dissertaçãõ sobre a analyse das agoas*, e nestes termos notaveis: *acidi vitriolici fecit 39*. O erro de Mr. Kirwan vem sem duvida de elle não ter talvez attendido ao que se diz em a advertencia, que vem no principio do III. volume das *Actas d'Upsal*, que as seis primeiras Memorias tinhaõ sido impressas desde 1777; ora, a *Dissertaçãõ sobre a analyse das agoas* não appareceo, pela primeira vez, senão em

dade de defecação dos productos, póde servir a diminuir as differenças de alguns resultados; mas isto não toca ao artigo o mais importante, quero dizer, á quantia de alkali que os tres acidos mineraes tomão para a sua faturação. Segundo Bergman, 100 de acido vitriolico tomão 127,5 de potassa, 56,5 de soda. De outra parte, 100 de potassa pura exigem, para a sua faturação, 75,5 de acido vitriolico, 64 de acido nítrôso, e 51,5 de acido muriatico: como não se póde duvidar que este Chímico não tenha sempre empregado nestas experiencias o mesmo acido, tendo por consequencia, a pêso igual, a mesma quantia qualquer de acido real; que elle não tenha sempre posto as bases alkalinas na mesma condição, ou ao menos com pouca differença; fica sendo constante que a este respeito os seus resultados se apartaõ consideravelmente dos de Mr. Kirwan. O testemunho do Professor de Upsal fica sendo ainda mais capaz de impôr,

T quan-

Junho de 1778, e o §. XI, que tracta da composiçãõ dos sues, não se lhe ajuntou senão na occasiãõ a sua reimpressãõ, em o l. volume das Opusculos em 1779.

quando se faz attençaõ a que as quantidades de diversos acidos, tomados por huma mesma base, se achão precisamente em a ordem inversa da sua potencia; de fôrte que o seu estado habitual de concentraçaõ, longe de lhe fazer illusãõ, não podia deixar de o conduzir a huma conclusãõ totalmente oppõsta. Ninguem duvida com effeito, que o acido muriatico o mais forte não contenha muito menos acido real, que o acido nitrõso, e este menos que o acido vitriolico; segundo Mr. Kirwan, as proporções sãõ, para com estes tres acidos, no maior grãõ de densidade, a que elles tenhaõ podido ser levados, :: 48,7 : 393 : 612,05.

2.º Mr. Kirwan reconhece que as experiencias de Bergman sãõ oppõstas às suas, em que ellas annunciaõ, *que os alkales tomãõ para a sua saturaçaõ mais de acido vitriolico, que d'acido nitrõso, e mais deste, que d'acido muriatico*; mas elle conta Mr. Wenzel em o numero daquelles, que tem attestado o facto contrario, e eu não vejo com que fundamento, pois que as suas experiencias indicaõ estas relações de quantidade do modo seguinte. =

100 (partes) de potassa pura tomãõ para a

dua

sua faturaçõ (segundo Mr. Wenzel)

D'acido vitriolico	82, 63
D'acido nitrõso	107, 8
D'acido muriatico	54, 46

100 de *soda pura* tomaõ para a sua faturaçõ =

D'acido vitriolico	125, 87
D'acido nitrõso	166, 6
D'acido muriatico	83, 91

Eu não tenho feito aqui mençaõ fenaõ dos dous alkales fixos , porque he muito mais facil de os levar ao mesmo ponto de pureza , ao grão preciso de faturaçõ , e porque he principalmente relativamente a estas substancias que se tracta de verificar se ellas faturaõ , cada huma respectivamente , huma igual quantidade dos tres acidos mineraes. Vê-se que se as experiencias do Chimico Alemaõ não são inteiramente conformes ao principio de Bergman , segundo o qual os alkales devem tomar menos d'acido nitrõso que d'acido vitriolico , ellas não correspondem melhor aos resultados de Mr. Kirwan ; pois que , neste caso , huma mesma quantidade de potassa ou de soda deveria tomar outro tanto d'acido vi-

triolico como d'acido muriatico, tanto deste, como d'acido nitrôso, e que as differenças, que aqui se encontraõ, vão da quarta parte até ametade: o que he impossivel attribuir unicamente a alguns accidentes na manipulaçaõ.

A' vista do modo de obrar de Mr. Wenzel, haveria alguma razãõ de pensar que, o erro está antes em os resultados, que se apartaõ do principio de Bergman. Elle julgou o acido o mais forte pelo pêso, que elle conservava depois da mais forte calcinaçaõ do sal neutro; elle empregou alkales obtidos pela detonaçaõ dos nitros de potassa e de soda, e teve cuidadofamente conta, assim da terra insolúvel, que elles continhaõ, como do gas acido, que elles deixavaõ escapar no tempo da saturaçaõ; de fôrte que o pêso do sal neutro calcinado, menos o pêso do alkali, representava a quantia do acido puro ou privado d'agoa. Não ferá de admirar que elle se approximasse mais á verdade a respeito dos vitriolos e dos muriatos alkalinos, que faõ pouco susceptiveis de serem decompôstos pelo fogo, do que a respeito dos nitros, que elle se contentava de puxar até a fusãõ, e que por consequencia elle ajuntasse á sômma do acido real, a porçaõ d'agoa ainda affáz

affáz consideravel , que elles conservaõ neste estado.

Ver-se-ha bem depressa , que as observa-
ções de *Homborgio* e de *Plumer* quasi não são
mais favoraveis ao systema de Mr. Kirwan.

3.º Mr. Berthollet procurou verificar , pe-
la experiencia , o principio de Mr. Kirwan so-
bre a faturação dos alkales por huma igual
quantidade dos tres acidos mineraes, e não lhe
foi possivel o concilia-lo com as suas obser-
vações. (*Observações sobre a agua regia , na Col-
lecção da Acad. Real das Scienc. ann. 1785.*)

Eu tenho muito bem experimentado o que
diz por occasiã disto este celebre Chimico ,
que he difficil ter sobre este objecto resultados
constantes , e que huma leve differença de de-
fecação basta para fazer variar muito as pro-
porções. Eu supprimirei pois , á sua imita-
ção , a relação circumstanciada de hum gran-
de numero de experiencias , que emprehendi
em as mesmas vistas ; mas ha algumas del-
las, nas quaes eu creio ter chegado a contrahir
os limites destas variações; ellas abração, alem
disto , todos os pontos fundamentaes da theo-
ria das affinidades de Mr. Kirwan ; ellas po-
dem

dem servir a fixar as idéas sobre as grandes questões agitadas por este Phycico : são estes bastantes motivos para me obrigarem a referi-las neste lugar.

Primeira Experiencia.

Eu fiz dissolver 10 gr. de enxofre na potassa pura em licor ; sendo a dissolução acabada e completa , eu a introduzi , ainda quente , debaixo de hum frasco posto de boca para baixo sobre a taboa da cuba de mercurio , e para o qual eu tinha feito passar antes 52,6 poleg. cub. de ar vital tirado da cal negra de manganés.

Quando cessou totalmente a absorvição , o que não se verificou senão ao oitavo dia , notei exactamente o nível da elevação do licor sobre as paredes do frasco ; o licor foi trasvado com precaução ; elle tinha perdido quasi toda a sua cor ; não exhalava o mais pequeno cheiro sulphureo , ainda mesmo quando se lhe lançava a dissolução de aceto barotico. Ajuntou-se desta dissolução até não occasionar mais algum precipitado , e se regenerou nesta operação

ração o spato pesado, que bem lavado, e secco, pesava 95,7 gr.

Tinha havido 9,3 polegadas cubicas de ar vital absorvido, que a 0,5 gr. por cada poleg. cub. formão hum pêso de 4,65 gr.

Donde resulta a composiçaõ seguinte do acido vitriolico secco, supposto, como eu tenho dito, que não haja alguma porçaõ d'agoa effencial ao seu estado salino. =

	gr.
Enxofre ou base acidificavel - - - - -	10
Principio acidificante fornecido pelo ar - -	4,65
Total - - - - -	14,65

Vê-se ao mesmo tempo que 95,7 gr. de spato pesado são formados de huma quantidade de acido vitriolico, que tem por base acidificavel 10 gr. d' enxofre.

Segunda Experiencia.

Como a conversão do enxofre em acido pelo contacto do ar vital he muito longa, e por isso mesmo não ha ja mais toda a segurança de que ella seja inteira; eu recorri a hum processo mais expedito para ter huma
confir-

confirmação da experiencia precedente.

Eu fiz dissolver da mesma sorte 20 gr. de enxofre na potassa em licor; lancei esta dissolução, ainda quente, em hum frasco aparelhado segundo o methodo de Mr. Wolphio, para receber o gas acido muriatico dephlogisticado. Havia hum frasco intermediario vazio para receber o acido se elle passasse; e o frasco, que continha o hepar, communicava por hum Siphão com hum recipiente na cuba pneumatica.

Alguns minutos depois, que o gas começou a passar, o hepar se achou completamente descórado. A destillação foi supprimida antes que subisse huma só gota de acido muriatico. O primeiro frasco estava de tal sorte cheio de gas, que tendo sido de repente mergulhado na agoa, ella occupou no espaço de alguns dias mais de tres quartas partes da sua capacidade. A agoa do recipiente tinha apenas o cheiro de acido muriatico dephlogisticado, o que provava bem sensivelmente, que a maior parte do gas tinha sido absorvida attraessando a dissolução do enxofre.

Lancei então neste frasco a dissolução de
aceto

aceto barotico , em quantidade sufficiente para se combinar com todo o acido vitriolico , que se tivesse formado ; obtive o spato pesado, que , bem edulcorado e secco , pesava exactamente 187,6 gr.

He bem que se note , que durante toda esta operaçãõ não se separou o menor atomo de cheiro hepatico , o que junto á decoloraçãõ do hepar annuncia a converaçãõ total dos 20 gr. de enxofre em acido. Mas huma circumstancia singular , que eu não julgo dever ommitir, ainda que estranha ao objecto da experiencia, he que o licor que passava pelo filtro, sobre o qual eu tinha lançado a mistura , para recolher e edulcorar o spato pesado , tinha hum cheiro muito forte , que subsistio muitos dias, e que , segundo o juizo de todos aquelles , que estavaõ presentes , não podia ser comparado senão ao das flores de castanheiro.

O resultado desta experiencia se aparta bem pouco da precedente , pois que a relaçãõ exacta seria de 191,4, em lugar de 187. He mesmo de notar que este producto he antes abaixo do que acima , (do que devia ser) o que pôde vir de que a dissoluçãõ dos 20 gr. de enxofre

xofre em a potassa exigio mais tempo , e que huma maior parte foi destruida pelo gas inflammavel, o qual carregado de enxofre constitue o cheiro, que exhalaõ estas dissoluções.

Terceira Experiencia.

Tomei 58 gr. de acido vitriolico purissimo, cujo pêsso especifico se achava de 1841, estando o Thermometro em $8 \frac{1}{2}$ grãos acima de zero; lançei-lhe a dissolução de aceto barotico, até não occasionar mais precipitado; eu fui admirado de ver que se não separava senão hum calor muito fraco, no tempo da mistura; a pesar da concentração do acido; o que vinha sem duvida de que o acido obrando todo successivamente sobre a base terrea, não obrava sobre a agoa, ainda que muito abundante, da dissolução acetosa. Este phenomeno provaria tambem, se fosse necessario, que na mistura do acido e da agoa he esta ultima, que perde mais calor. A pequena quantidade, que passou ao estado livre na minha operação, poderia logo ter sido abandonada pelo acido sómente; e nesta supposição seria este hum
meio

meio de avaliar a parte, que este acido fornece em as suas misturas com a agoa; porque he evidente que elle deve perder outra tanta, e mesmo mais, quando se une a huma base terrea em estado concreto.

O spato pesado, formado nesta experiencia, bem aduorado e secco, pesava 110, 3 gr.

Quarta Experiencia.

Pareceo-me interessante saber o que daria de spato pesado o licor provindo do acido vi-
triolico secco, ou em crystaes, de que eu fallei precedentemente (pag. 585 (*)): para isto eu comecei por filtrar todo este licor para lhe separar huma materia cinzenta puxando para o negro, que era em parte o mercurio vivo, em parte o mercurio calcinado, e mesmo em estado de vitriolo; tomei depois huma porção que se achou do pêso de 214 gr., e tendo-a sobre-faturado de aceto barotico, obtive 101, 54 gr. de spato pesado, edulcorado e secco. D'onde era facil de julgar que se todo o licor tivesse sido tractado do mesmo modo, elle teria fornecido 979, 3 gr. de spato pesado.

Ve-

(*) 268 desta traducção.

Vejamos presentemente as consequencias , que se podem tirar destas quatro primeiras experiencias.

A regeneração do spato pesado he hum dos processos os mais commodos, e dos mais felizmente imaginados , não sómente para reconhecer o acido vitriolico, mas tambem para determinar as suas quantidades ; porque sendo absolutamente insolúvel , mesmo na agoa fervendo, póde ser completamente edulcorado ; quando tractando os outros precipitados salinos ha sempre que reccar, ou de lhe deixar algumas materias estranhas , ou de lhe tirar huma porção sensível pelas lavages multiplicadas.

Este sal offerece aqui outra vantagem bem preciosa, a de poder ser levado a hum gráo mais constante de dessecação , em razão da adherencia dos seus principios, da sua infusibilidade, e sobre tudo da pouca agoa de crySTALLIZAÇÃO , que elle contem. Eu tinha primeiro pensado que poderia bastar deixa-lo seccar ao ar livre ; mas ao depois exprimentei , que seria preciso hum tempo muito consideravel , para que elle se privasse completamente de toda a humidade ;

de ; o spato pesado artificial , que eu tinha exposto mais de hum mes antes a hum calor de 25 grãos , perdeu ainda ao cadilho hum pouco mais de 0,12 do seu péso , quando o spato pesado natural não perde ao mesmo fogo senão 0,073. Tomei pois o partido de ter estas fortes de precipitados em hum cadilho em braza por tempo de meia hora , e depois disto , se acha raras vezes huma centessima de differença , quando elles tem sido antes edulcorados com cuidado.

Pois que nós podemos conhecer affáz seguramente deste modo as quantidades de spato pesado regenerado , nós podemos julgar por estes productos as quantidades de acido real , pois he evidente que ellas são proporcionaes ; restava logo determinar por huma vez o que huma dada quantidade de acido podia produzir de spato pesado ; isto he o que eu procurei em as duas primeiras experiencias : partindo deste principio igualmente certo , que as quantidades de acido real são como as quantidades de enxofre que tem passado ao estado de acido , ellas nos põem em estado de concluir as doses das partes componentes pela sômma do composto.

Está

Está bem longe, de que os resultados destas experiencias sejaõ favoraveis ao systema, segundo o qual Mr. Kirwan avaliou a quantidade de acido real contida em o acido vitriolico ordinario, a differentes grãos de concentraçõ. Tem-se visto que o acido, de que eu me tenho servido na 3.^a experiencia, era quasi a 1840 de pêso especifico; segundo a Taboa de Mr. Kirwan hum tal acido devia ter ao *menos* 612 de acido real em 1200 de licor, e por consequencia 29,5 em 58; eu digo ao *menos*, porque esta proporçãõ he aquella, que o Auctor indica para hum acido, cujo pêso especifico naõ fosse senaõ de 1742; e com tudo, suppondo que o meu acido naõ tenha sido senaõ a este grão, esta avaliaçãõ seria ja excessiva, e fóra de toda a proporçãõ com as minhas experiencias: Porque se 14,65 de acido secco formaõ 95,7 de spato pesado, 29,5 deveriaõ ter produzido 192,7 do mesmo sal: ora estes 58 gr. de acido naõ tem dado realmente senaõ 110,3; logo em lugar de 29,5 elles naõ continhaõ senaõ quasi 17 de acido real, e a avaliaçãõ de Mr. Kirwan he muito forte (e excessiva) mais de huma terça parte.

O acido empregado na quarta experien-
cia, e que provinha do acido concreto, pro-
duzio mais que o da terceira, como se devia
esperar em razao da sua extrema concentraçao;
com tudo, a differença nao he proporcional
(a mesma concentraçao): o que vem de que hu-
ma parte se dissipou em vapores, antes que fosse
possivel de o fixar na agoa: e tambem de que
humã parte obrou sobre o mercurio, com o
qual elle esteve por hum momento em conta-
cto, para se tomar o seu peso especifico. Eu
nao tenho alguma base para avaliar estas per-
das, mas eu nao posso persuadir-me que ellas
cheguem a fazer a $\frac{1}{3}$ parte do total; ora, nesta
supposiçao, o resultado provaria tambem que
a quantidade de acido real he muito abaixo da
indicada pela Taboa de Mr. Kirwan; pois que
diminuindo hum terço sobre o total do acido,
o producto teria sido quasi duplo.

Esta experiencia parece igualmente confir-
mar, o que eu disse precedentemente, que nao
se deve considerar como acido real a pura
combinaçao do enxofre com a base do ar vital,
e que entra necessariamente nelle humã por-
çao d'agoa, que existe mesmo nos crystaes do
acido

acido fumante, e com mais forte razaõ no acido, que Mr. Kirwan reputou como puro, e que o acompanha em todas as suas sobre-composições.

Bergman achou em o spato pesado 84 de base, 13 de acido puro e 3 d'agoa; como as minhas duas experiencias não quadravaõ totalmente com estas proporções, eu procurei descobrir a causa disto. Mr. Kirwan suppõe na verdade em a sua Mineralogia, que o spato pesado regenerado ou artificial não tem mais que 67 partes de barota; mas eu me tenho assegurado que esta differença entre o nativo e o artificial não subsistia mais, ou ao menos que ella ficava sendo insensivel, quando hum e outro tinhaõ sido tidos por espaço de meia hora em hum cadilho em braza. Alem disto, a avaliação de Mr. Kirwan não corresponderia melhor com os meus resultados; por quanto, se a primeira indica huma quantidade hum pouco mais forte de base, esta a daria muito abaixo do que ella he necessariamente.

Se houvesse realmente 84 partes de terra pura em 100 de spato pesado, seguir-se-hia da minha primeira experiencia, que não haveria

senão

senaõ 0,07 de agoa, tanto daquella que seria essencial ao estado salino acido, como da agoa de crystallizaçaõ, o que quasi naõ he crível; ainda que elle deva com effeito conter muito pouca da ultima, a julgar-mos pela sua pouca dissolubilidade; e sobre tudo quando elle tem sido calcinado até a candescencia. Para aclarar as duvidas, que me fez nascer esta reflexaõ, eu tomei o mephito de barota, que estava preparado havia perto de hum anno, e muito sêcco; meti-o em huma retorta, da qual eu fiz pôr o fundo em braza, e vi que se perdiaõ ainda 0,032 do seu pêso. Este mesmo sal dissolvido lentamente no acido nitrôso enfraquecido experimentou ainda huma diminuiçaõ de 0,094 pela dissipaçãõ do acido gosôso, em lugar de 0,070 como achou Bergman: d'onde parece que este Sabio estabeleceo o seu calculo sobre o pêso de hum mephito barotico, que naõ estava perfeitamente sêcco. Eu obtive d'isto huma ultima prova, decompondo, pelo acido vitriolico, 100 gr. de barota mephitizada, sêcca da mesma sorte ao fogo, os quaes naõ produziraõ senaõ 72,59 gr. de spato pesado, em lugar de 77, que elles teriaõ devido

formar , segundo o calculo de Bergman:

Estas circumstancias bastaõ para dar razaõ da differença dos meus resultados aos de Bergman , differença que seria aliás muito pouco consideravel para infringir as consequencias , que eu tenho tirado.

Quinta Experiencia.

Para julgar o Systema de Mr. Kirwan sobre a afinidade igual dos tres acidos mineaes com os alkales , eu pensei que bastaria confrontar com os seus proprios dados algumas tentativas feitas com exactidaõ.

Eu saturei logo quantidades conhecidas de cada hum destes tres acidos , cujo pêlo especifico tinha sido d'antes bem determinado ; para esta saturaçaõ empreguei huma dissoluçaõ alkalina formada de huma quantidade conhecida de crystaes de mephito de potassa muito puro ; tomei todas as precauções convenientes , ja para prevenir a perda de huma parte do acido , ja para chegar ao ponto de saturaçaõ , e o verificar pelos reactivos os mais sensiveis. Eis-aqui os resultados destes ensaios.

Huma

Huma quantidade *d'acido vitriolico*, que continha, com muito pouca differença, 100 gr. *d'acido real*, segundo a Taboa de Mr. Kirwan, exigio para a sua faturação 201 gr. de mephito de potassa.

Huma quantidade *d'acido vitrôso*, que continha da mesma forte 100 gr. *d'acido real*, segundo a Taboa de Mr. Kirwan, exigio para a sua faturação 302 do mesmo mephito de potassa.

Huma quantidade *d'acido muriatico*, contendo tambem, segundo este Chimico, 100 gr. *d'acido real*, tomou para a sua faturação completa 905 gr. do mesmo mephito de potassa.

Eu creio poder tanto mais contar sobre estes resultados, quanto eu tinha aqui menos que temer alguma incerteza sobre o ponto da dessecação sempre tão variavel; não experimentando os crystaes de mephito de potassa alguma alteração ao ar, he evidente que elles tem constantemente a pêso igual huma mesma quantidade de potassa pura; e como todo o erro de manipulação, em não chegar, ou em exceder o ponto preciso de faturação, não po-

de ja mais ser senão de 2 ou 3 gr., procedendo ainda com a maior negligencia, esta fraca quantidade seria bem pouca cousa para taõ grandes differenças.

Parece-me depois disto sufficientemente provado, que partindo das avaliações de Mr. Kirwan, pelo que respeita ás quantidades de acido real contidas em os tres acidos mine-
raes, a differentes grãos de concentraçãõ, as quantidades de base alkalina, que os saturaõ, em lugar de serem iguaes, como elle o sup-
põe, saõ muito differentes, e :: 201 : 302 ;
905.

Poderá causar admiraçãõ ver nestas experiencias, que os acidos mais fracos saõ os que tomaõ mais base, e tanto mais que, sem admittir as determinações de Mr. Kirwan como exactas, ninguem será tentado a duvidar, que, mesmo a igual pêso especifico, o acido vitriolico naõ tenha mais acido real, que os acidos nitrôso e muriatico. Mas isto depende da observaçãõ de Bergman, que *quanto mais poderosas saõ as substancias salinas, menos ellas exigem para a sua saturaçãõ*; observaçãõ importante, sobre a qual eu voltarei (a fallar) bre-

vemente, que eu não refiro aqui fenaõ porque ella me dá a vantagem de apoiar os meus resultados com o testemunho deste excellente Chimico. Com effeito, se se toma o trabalho de reduzir estas experiencias a expressões, que as fação comparaveis com aquellas, que eu venho de referir, se verá que as quantidades de foda ou alkali mineral, que tomaõ 100 partes de cada hum dos tres acidos vitriolico, nítrôfo, e muriatico são :: 56 : 73, 8 : 80. (*Opusculos Dissertat. I. §. 8.*) A ordem de progressão he sem duvida a mesma, e se as relações não correspondem exactamente, he evidente que isto não pôde ser attribuido fenaõ á differença dos processos : Bergman avaliou o acido real pelo pêso, que tinha adquirido huma quantidade conhecida de alkali puro, passando ao estado de sal neutro, e depois de o ter calcinado para lhe tirar a agoa da crystallizaçãõ.

Mr. Kirwan se apoia aqui com as experiencias de *Homborgio*, de *Plumer*, e de Mr. *Wenzel*, contra as de *Scheffer*, e de *Bergman* : não será inutil de apreciar em poucas palavras as duvidas, que esta contrariedade de testemunhos pôde fazer nascer.

He verdade que os resultados de *Homborgio* se chegaõ para os de Mr. Kirwan sobre a circumstancia da faturaçaõ de huma dada quantidade d'alkali por iguaes quantidades dos tres acidos mineraes, e do vinagre. Este Chimico formou faes neutros, faturando cada hum destes acidos com huma onça d'alkali do tartaro bem sêcco, e tendo depois *desflegmado* estes faes pela calcinaçaõ, elle julgou que o pêsõ excedente á onça d'alkali, representava a *verdadeira quantidade* de acido necessario á faturaçaõ (*Mem. da Acad. R. das Scienc. an. 1699. pag. 49.*) Eis-aqui as proporções, que elle mesmo concluiu, exprimidas por numeros de mais faeil comparaçaõ,

100 partes d'alkali do tartaro sêcco to- máraõ para a sua sa- turaçaõ.	}	38, 27	d'acido vitriolico
		39, 23	d'acido nitroso
		39, 93	d'acido muriatico
		43, 75	d'acido acetoso

Ha nestes numeros huma progressãõ inversa daquella de Bergman, e que corresponderia antes á de Mr. Kirwan, pelo que respeita ás bases, que elle não suppõe unirem-se aos acidos em quantidades iguaes. Esta progressãõ he com
tudo

tudo tão pouco consideravel , que eu não teria referido esta circumstancia se o Auctor mesmo não tivesse testemunhado a sua admiração., Eu ,, notei (diz elle) nestas observações hum facto , que me pareceo merecer alguma attenção , e he , que o sal de tartaro , em a sua saturaçãõ , reteve do vinagre destillado $\frac{1}{8}$ parte de mais de sal acido , do que reteve dos espiritos acidos mineraes. ,, Esta reflexão poderia fazer pensar , que Hombergio teria posto huma grande exactidaõ em verificar hum phenomeno , que lhe parecia apartar-se da ordem natural ; mas não se ve que elle tenha procurado confirma-lo de outro modo , nem mesmo que elle tenha repetido a operaçãõ para lhe descobrir a causa. Alem disto , a Chimica não estava assaz adiantada no seu tempo para que elle podesse dar huma analyse exacta dos saes : Mr. Kirwan mesmo observou , que o seu acido muriatico era tão impuro , que elle dissolvia o ouro ; que elle não fazia conta da agoa da crySTALLIZAÇãõ , e que as suas proporções de composiçãõ eraõ algumas vezes tão longe dos seus proprios resultados , que elle seria tentado a crer , que elle tinha entendido

didado por pêsso primitivo do sal de tartaro, o da parte alkalina pura, privada do seu ar fixo, e que elle tinba feito esta distincção. Para se convencer do contrario não he necessario mais do que considerar as differenças enormes, que se achão entre as suas quantidades de acido, e as que forão dadas por Bergman, e por Mr. Wenzel, para huma mesma dose de base; o que não pôde proceder senão de que estes ultimos deduziraõ realmente o acido gasôso contido em o alkali do tartaro sêcco.

A respeito de *Plumer*, o qual, sem conhecer as experiencias de *Homborgio*, emprehendeo quasi o mesmo trabalho 30 annos depois, eu não penso que *Mr. Kirwan* possa daqui tirar mais vantagem. *Plumer*, tendo saturado 960 gr. d'alkali extemporaneo com os acidos vitriolico, nitrôso, e muriatico, achou depois da dessecação dos productos 982 gr. de vitriolo de potassa, 1200 de nitro, e 1080 de muriato de potassa, e reputou da mesma forte como verdadeiro acido a materia, que formava estes augmentos de pêsso (*Ensaio de Phisica da Soc. d'Edimburg Tom. 1. pag. 323. de edic. fr.*); o que, por 100 partes de
ste

ste alkali, dá as quantidades destes tres acidos :: 2, 29 : 25 : 12, 25. Eu não tenho necessidade de fazer notar, que estes numeros desmentem absolutamente a igualdade supposta por Mr. Kirwan. Elles se approximaõ na verdade da progressão admittida por este ultimo pelo que toca ás quantidades de acido, que tomão a soda, o ammoniaco &c. em que os acidos nitrôso, e muriatico saõ em maior quantidade, que o acido vitriolico ; mas ao mesmo tempo a dose do acido nitrôlo excede mais do dobro a do acido vitriolico, o que he totalmente em favor das observações de Bergman contra as de Mr. Kirwan. Póde pois dizer-se, que elle não prova nada, nem pelo que toca á igualdade, nem para com huma, ou outra das progressões, pois que os seus numeros não seguem verdadeiramente alguma dellas. Acrecentemos, que o seu objecto nestes ensaios era muito menos descobrir as proporções de composição dos saes, que demonstrar q̄ os acidos podiaõ passar de huma base a outra sem experimentar alteração, e q̄ assim elles não podem inspirar a mesma confiança, q̄ se tivessem tido hum fim mais directo.

Em fim, Mr. *Wenzel* achou que em 240

gr.

gr. de vitriolo de potassa calcinado, havia 131,4 de alkali, e 108,6 de acido; que em 240 de nitro fundido havia 115,5 d'alkali, e 124 de acido; que em 240 de muriato de potassa decrepitado, havia 155,37 d'alkali, e 84,63 d'acido, isto he, que as quantidades destes tres acidos saturados por 100 de potassa eraõ, como eu as tenho precedentemente indicado, = 82,63 : 107,8 : 54,46. As relações tiradas das experiencias do mesmo Author sobre a faturaçãõ de 100 partes de soda saõ :: 125,87 : 166,6 : 83,91.

Eu ja fiz ver, que se estes resultados não seguiaõ exactamente a progressãõ decrescente indicada por Bergman, do acido mais forte para o acido mais fraco, em que a quantidade do acido nitrôso era quasi a quarta parte maior do que deveria ser neste principio, elles se apartavaõ muito mais dos dados de Mr. Kirwan, e mesmo que era provavel, que Mr. Wenzel se tivesse antes enganado nas doses dos nitros, do que nas dos vitriolos, e dos muriatos, por causa da difficuldade de reduzir os primeiros ao mesmo ponto de dessecaçãõ sem destruir huma porçãõ do acido.