

Sala 5^o
Gab. -
Est. 56
Tab. 19
N.º 25

Sala 5
Gab. —
Est. 56
Tab. 19
N.º 25

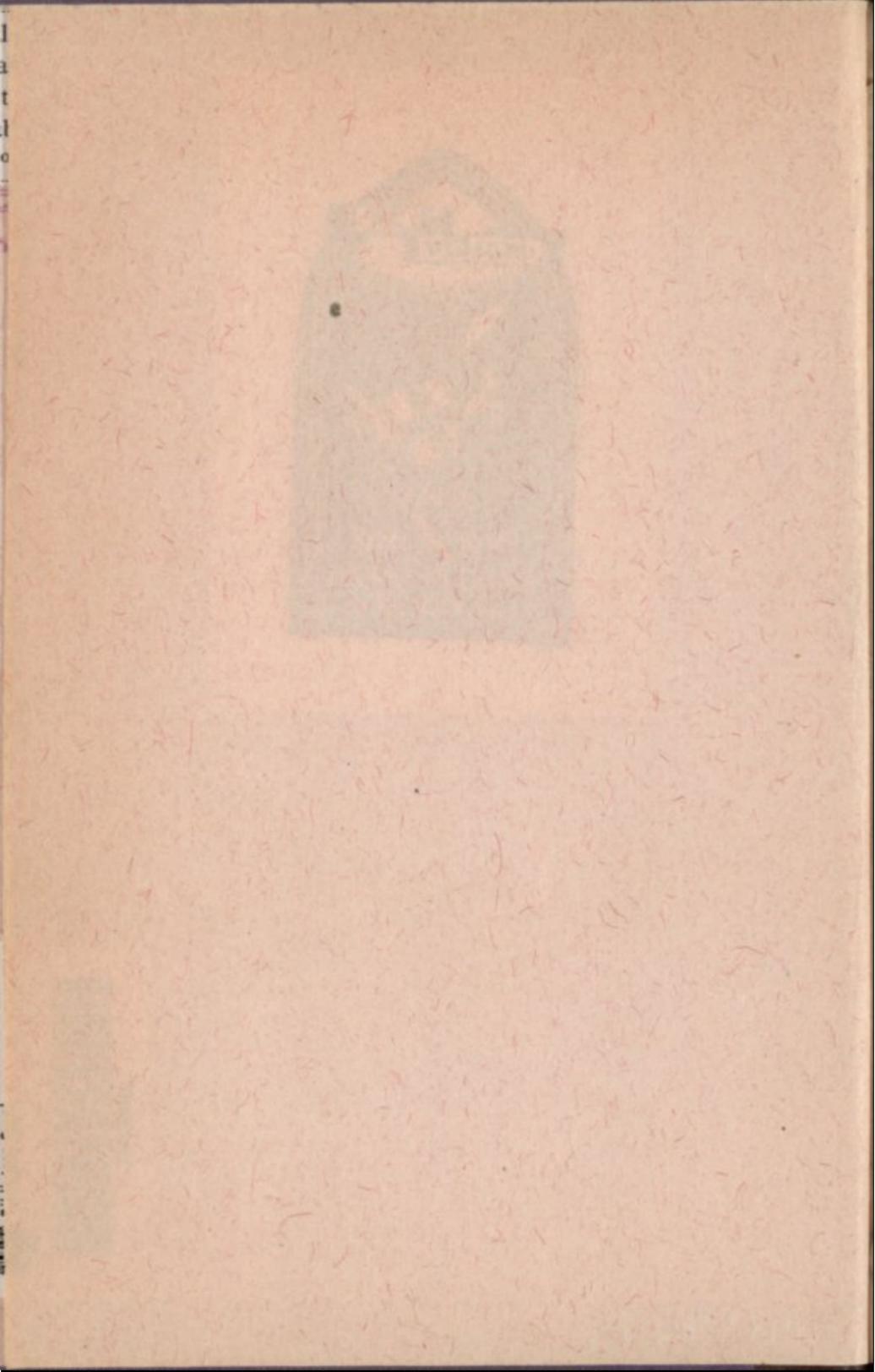


UNIVERSIDADE DE COIMBRA
Biblioteca Geral



1301088153

b14759494



Bibl.

DA ATOMICIDADE

ESTUDO

SOBRE AS

THEORIAS CHIMICAS MODERNAS



2
9)
14

LA ATOMICA

ESTUDO

THEORIAS QUANTICAS MODERNAS

DA ATOMICIDADE

ESTUDO

SOBRE AS

THEORIAS CHIMICAS MODERNAS

POR

Francisco Augusto Corrêa Barata



COIMBRA

IMPRESA DA UNIVERSIDADE

1871

DA AVALUADA

ESTADO

1871

THEORIAS CHIRICAS MODERNAS

1871

Impressão de João de Deus

CHIRICAS

IMPRESSÃO DE JOÃO DE DEUS

1871

PARENTIBUS SUIS DILECTISSIMIS

IN

AMORIS, OBSERVANTIAE DIVINCTIQUE ANIMI

MONUMENTUM

O. C. D.

Filius gratissimus

Franciscus Augustus Corrêa Barata

PARVITIBUS NIS DICTISSIMIS

11

ANNO DOMINI MDCCLXXII

MONASTII

O. C. D.

1772

Bartholomaeus Johann Baptist

DISSERTAÇÃO INAUGURAL

PARA O

ACTO DE CONCLUSÕES MAGNAS

NA

FACULDADE DE PHILOSOPHIA

DA

UNIVERSIDADE DE COIMBRA.

DISSEKTAO ANATOMICA

PART. I.

ACTO DE CONCLUSOES MATHIAS

DE

FACULDADE DE MEDICINA

DE

UNIVERSIDADE DE COIMBRA.

INTRODUÇÃO.

L'hypothèse atomistique est au nombre de ces hypothèses dont il faut bien se garder de blâmer l'emploi, si fréquent dans les sciences, pourvu que l'on ne commette pas la méprise de confondre avec les matériaux de la construction scientifique ce qui n'en est que l'échafaudage extérieur et pourvu qu'on reconnaisse bien que ces conceptions hypothétiques ne sont pas introduites à titre d'idées, mais à titre d'images, et à cause de la nécessité où se trouve l'esprit humain d'enter les idées sur les images.

COURNOT — *Traité de l'enchaînement des idées fondamentales dans les sciences et dans l'histoire*, t. 1.^e, pag. 260.

Les chimistes les plus partisans de la théorie atomique ne considèrent cette théorie que comme une hypothèse propre à faire progresser la science. Ils croient seulement, et ce n'est que là qu'ils se distinguent de leurs adversaires, que cette théorie est aujourd'hui utile, féconde, nécessaire, et qu'en attendant des faits qui la contredisent, ou une théorie meilleure qui vienne s'y substituer, on ne peut s'en passer qu'en faisant de la chimie un empirisme dans le quel la science étouffe.

NAQUET — *La Philosophie positive*, n.^o de Janvier-Février, 1868.

Estudar os factos e subir d'elles á hypothese que os explica seria o caminho mais seguro a trilhar no trabalho que encetâmos. Preferimos comtudo, para clareza da exposição, estabelecer desde já uma no-

ção fundamental, embora hypothetica,— a noção *d'atomo*.

Este modo de proceder nada mais significa do que uma questão de methodo. Se o desenvolvimento d'aquella noção, applicada aos phenomenos chimicos, der d'estes uma explicação satisfactoria, no estado actual dos nossos conhecimentos, ninguem pode legitimamente recusal-a.

A noção d'atomo (τομή dissecção, α privativo) remonta á philosophia grega, na qual foi introduzida por Democrito e Epicuro. Estes philosophos definiam o atomo — um elemento simples, indivisível, indestructível e extenso. A reunião dos atomos constituia todos os corpos, do mesmo modo que as letras do alphabeto podem formar pela sua combinação todas as palavras. Lucrecio, no seu poema — *De rerum natura* — exprime assim a hypothese atomistica dos antigos:

.....certissima corpora quaedam
sunt, quae conservant naturam semper eadem,
quorum aditu, aut abitu, mutatoque ordine, mutant
naturam res, et convertunt corpora sese.....
Quin etiam passim nostris in versibus ipsis
multa elementa vides multis communia verbis,
quem tamen inter se versus ac verba necesse est
confiteare et re et sonitu distare sonanti:
tantum elementa queunt permutato ordine solo (1).

(1) Liv. 1.º, v. 823.

A idéa de combinação, ou d'uma força inherente a esta entidade material chamada atomo, é completamente extranha a tal systema (1). Foi por isso chamado atomismo puro, e reinou na sciencia até Descartes, para quem os atomos eram corpusculos actualmente animados de certas velocidades, por uma propriedade essencial da materia, ou por uma lei geral imposta pelo Creador.

A philosophia newtoniana, introduzindo a idéa da acção a distancia na explicação dos grandes phenomenos do mundo physico, deu uma nova direcção á theoria da constituição da materia. Se os atomos não podem chegar ao contacto e são mantidos n'uma posição de equilibrio por forças attractivas e repulsivas, as propriedades fundamentaes da materia e dos corpos — a impenetrabilidade e a extensão — são inuteis, e a propria idéa de materia desaparece. Com effeito, não podendo os atomos chegar ao contacto, menos poderão penetrar-se; e a figura e dimensões dos atomos constituem um conhecimento que jámais se invocou na explicação dos phenomenos physico-chimicos. Por outro lado a physica moderna, não podendo deixar de admittir a existencia d'um fluido imponderavel para

(1) Berthelot, Ch. organique fondée sur la synthèse. Introduction, pag. xxxiv.

a explicação dos phenomenos luminosos, calorificos e electricos, reconhece que a materia imponderavel constitue *meios* e não *corpos*, e por isso o phenomeno da solidez e da determinação das fórmãs é extranho ao seu atomo. Estas idéas mostram que toda a hypothese sobre a configuração, a extensão e a impenetrabilidade dos atomos é destituída de fundamento, e só permittem conservar do systema atomistico a concepção de pontos moveis, centros de forças attractivas e repulsivas, que os mantêm a distancia. É o dynamismo puro, tal como o systema das monadas de Leibnitz (1).

A philosophia positiva rejeita estas concepções abstractas. Materia e força são duas idéas que simultaneamente apparecem no espirito: separar o que a natureza reuniu em nós repugna ao senso commum, e é contrario ás leis da nossa constituição intellectual. Esta separação envolve a negação da realidade. A força manifesta-se como uma propriedade da materia; e conceber a propriedade sem o agente que a possui é tão absurdo, como admittir a existencia d'uma entidade destituída de propriedades. Uma parcella de ferro, diz Dubois-Reymond, é sempre a mesma cousa, quer percorra o universo

(1) Cournot, *Traité de l'enchainement des idées fondamentales*, etc., t. 1.º, liv. 2.º, cap. 8.º

n'um aerolithe, quer pertença a uma via ferrea, ou faça parte do globulo sanguineo que anima as fontes d'um poeta. A electricidade não teria existencia para nós se não houvesse particulas materiaes susceptiveis de se electrisarem, e, no dizer expressivo de Vogt, jámais houve quem tivesse a louca pretensão de sustentar a existencia d'uma faculdade secretoria sem a glandula onde ella reside, ou d'uma faculdade contractiva independente da fibra muscular.

Consequentemente os dois systemas apontados não são aceitaveis. A chimica, como sciencia á qual está especialmente confiada a resolução d'este immenso problema — a constituição da materia,— despreza taes systemas. É preciso definir o atomo pela idéa de materia e pela idéa de força; e n'uma ou n'outra d'aquellas hypotheses uma d'ellas exclue-se.

Dalton, tendo publicado em 1808 o seu — *Novo systema de Philosophia Chimica*,— resuscitou a antiga hypothese atomistica, que já fôra lembrada por Higinis em um ensaio comparativo da theoria do phlogistico e da theoria antiphlogistica, e deu-lhe um caracter positivo, determinando o peso do atomo de diferentes substancias; e os progressos da sciencia contemporanea completaram esta noção

pela adjuncção d'outra propriedade fundamental — a sua força de combinação, (1) chamada *atomicidade* (2).

(1) Força de combinação (Hofmann), poder de combinação, valor de substituição, capacidade de saturação, equivalencia dos atomos (Wurtz) são expressões empregadas como synonymas de atomicidade.

(2) A força chimica não se manifesta só pela atomicidade, mas tambem pela *affinidade*. A primeira designa a capacidade de saturação, a qual se mede pelo numero d'atomos d'um elemento monoatomico que um corpo pode fixar ; a segunda exprime a quantidade de força viva que é transformada no acto da combinação, e que se manifesta como calor. Exemplifiquêmos para estabelecer bem a differença que existe entre estas duas idéas. O azote é um corpo dotado de affinidades fracas: não se combina directamente nem com o hydrogeno nem com o oxygeno. Combina-se só ao calor rubro com o boro e com o titano, e a esta temperatura é preciso adicionar-se o carbonato de potassio ou de sodio ao carbono para se combinar com este ultimo. Comtudo o azote funciona de ordinario como um elemento triatomico, isto é, o seu atomo equivale a tres atomos de hydrogeno ou de chloro, ou a um numero igual de grupos d'atomos, cada um dos quaes funcione como um elemento monoatomico. O chloro, pelo contrario, que se combina directamente com a maior parte dos metaes, e tem uma affinidade energica para o hydrogeno, requer um só atomo d'este metalloide para saturar e satisfazer a sua capacidade de combinação. O carbono, que attrahe o hydrogeno com menos força que o chloro, pode unir-se com quatro atomos d'aquelle elemento. Portanto ha dois factos distinctos na força que attrahe os atomos d'um corpo para os d'outro: — 1.º a facultade que os atomos possuem de se ligarem a um ou mais atomos d'um corpo monoatomico, isto é, a sua *atomicidade* ou equivalencia; 2.º a força com que a combinação se effectua, que é a *affinidade*.

Tal é a concepção verdadeira da idéa de atomo: assim a comprehende a philosophia moderna.

A doutrina que vai seguir-se provará, que a atomicidade dos atomos tomada em relação á do hydrogeno, representada pela unidade, exprime-se pelos numeros 1, 2, 3, 4, 5; d'onde resulta que existem atomos monoatomicos, atomos diatomicos, atomos triatomicos, tetratomicos e pentatomicos. É evidente que estas expressões parecem contradictorias com o principio da indivisibilidade do atomo, sendo por isso confusa e pouco elegante a linguagem creada por semelhantes designações. Para obstar a isto Hofmann propôz a expressão *quantivalencia*, a fim de significar os differentes gráus da força de combinação dos atomos. Assim, pode dizer-se que o hydrogeno é monovalente, o enxofre bivalente, o boro trivalente, o carbono tetravalente e o phosphoro pentavalente. Biscoff exprime d'um modo ainda mais preciso esta propriedade pelo termo *dynamicidade* (1).

Naquet, (2) aceitando a expressão de Hofmann, conserva comtudo a de atomicidade para representar a capacidade de saturação maxima dos atomos, reservando aquella para significar a capacidade de

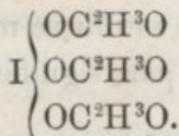
(1) Brélaz, Introduction à la chimie moderne, pag. 71 e 72.

(2) Principes de chimie fondée sur les théories modernes, tom. 1.º, pag. 42.

saturação actual. Assim, o phosphoro, que é trivalente no hydrogeno phosphorado PhH^3 , funciona todavia como elemento pentatomico no perchlorureto PhCl^5 . A capacidade de saturação actual é variavel; a absoluta ou maxima é fixa para cada atomo.

Wurtz, (1) tomando a palavra atomicidade na sua mais lata accepção, admitte-a em todos os casos como a traducção theorica da lei de Dalton, a qual ensina que a força de combinação dos atomos se esgota gradualmente. Resulta d'aqui que o mesmo atomo pode ter differentes atomicidades. Em summa, segundo Naquet a atomicidade é invariavel; segundo Wurtz, não.

Como seja preciso definir desde já o verdadeiro sentido d'esta palavra, faremos algumas observações. Conhecem-se dois compostos do chloro e do iodo: o protochlorureto de iodo ICl e o trichlorureto ICl^3 . Schützemberger, tractando este chlorureto pelo acetato de prata, obteve um composto, no qual os tres atomos de chloro se acham substituidos pelos tres grupos monoatomicos $\text{OC}^2\text{H}^3\text{O}$ (oxyacetylo),— o triacetato de iodo:

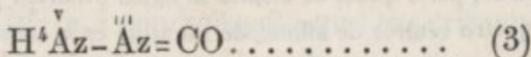


(1) Société chimique de Paris. Leçons professées en 1863, pag. 153 e 154.

Naquet (1) explica a existencia d'estas duas ordens de compostos do iodo, dizendo: «ainda que ordinariamente monovalente, o iodo tem uma atomicidade absoluta igual a tres.» Os tres atomos de chloro e os tres grupos monoatomicos são fixados nas duas moleculas pelos tres centros de afinidade do iodo. O facto fica registrado; mas Wurtz (2) observa que, como consequencia, se não pôde dizer *d'um modo absoluto* que o iodo seja monoatomico ou triatomico. A atomicidade maxima não pôde ser tomada pela verdadeira atomicidade, porque seria difficil chegar para cada elemento a uma noção estavel e que não estivesse sujeita ao acaso das descobertas.

A atomicidade d'um elemento, a nosso ver, não pôde avaliar-se absolutamente, isto é, tomando-o isoladamente: deve ser considerado de differente modo nos diversos compostos de que faz parte.

O azote pôde ser simultaneamente triatomico e pentatomico, como se observa no cyanato de ammonio:

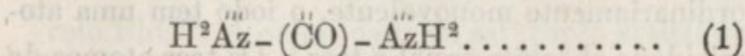


(1) Principes de chimie, tom. 1.º, pag. 61.

(2) Dictionnaire de chimie pure et appliquée.

(3) As apostrophes e os symbolos romanos indicam a atomicidade (Odling); os traços horisontaes exprimem os centros de affini-

Quando este corpo se converte em urêa, os dois átomos de azote tornam-se triatomicos :



Parece justo portanto admittir que para um elemento dado não se deve considerar a atomicidade d'um modo absoluto, mas tal como ella apparece ou se manifesta nas combinações em que entra este elemento.

Alem dos átomos admitte-se, para explicar a constituição dos corpos, a noção de *molecula*. Esta hypothese liga-se naturalmente á primeira, porque a molecula nada mais é, em geral, do que uma reunião de átomos.

Chimicamente, o átomo define-se — a mais pequena quantidade d'um elemento que póde existir n'um corpo composto, como massa indivisivel pelas forças chemicas. A molecula, é — um grupo de átomos formando a mais pequena quantidade d'um corpo simples ou composto, que póde existir no

dade, pelos quaes os átomos se ligam (Wurtz). No exemplo citado quatro centros de afinidade do azote estão saturados pelo hydrogeno; pelo quinto liga-se aquelle ao segundo átomo de azote, que funciona como triatomico; os dois restantes prendem-se ao carbono tetratomico, sendo os seus dois outros centros de afinidade saturados pelo oxygeno.

(1) Wurtz, Dictionnaire de chimie pure et appliquée.

estado de liberdade, entrar n'uma reacção ou sahir d'ella (1). Quando a molecula é formada por atomos de differente natureza, o corpo é composto; quando é formada por atomos identicos, o corpo é simples.

Não vamos mais longe sem apontar já alguns dos factos que legitimam estas duas hypotheses.

A hypothese molecular deriva da divisibilidade da materia. Se esta fosse contínua, sem espaços nem vazios interiores, não podiam explicar-se as combinações. De feito, a reunião intima de dois corpos, dando logar a um composto novo dotado de propriedades distinctas dos componentes, obriga a admittir que os corpos são formados de particulas tenuissimas, de cuja juxtaposição resulta a combinação.

As variações de volume que os corpos experimentam sob a acção do calor só se comprehendem, suppondo-os formados por aquellas particulas ou moleculas, mais ou menos separadas umas das outras. E demais, como não foi ainda possivel determinar um limite á condensação que experimentam os corpos pelo abaixamento de temperatura, presume-se que os espaços intermoleculares são muito maiores que o diametro das moleculas, o

(1) Wurtz, Soc. ch. de Paris. Leçons prof. en 1863, pag. 39.

que alguns auctores exprimem dizendo, que nos corpos ha mais vazio do que cheio.

Se tomarmos um fragmento de gelo e o aquecermos, observa-se que em dois estados se pôde elle ainda apresentar: no estado de agua liquida e no de vapor aquoso. Ora este phenomeno, a não se explicar pelo afastamento das moleculas do gelo, d'onde resulta a sua fluidez, cada vez mais caracterizada desde o estado liquido até ao estado gazoso, é inconcebivel.

A divisibilidade da materia suscitou por algum tempo uma questão, que hoje deve ser considerada antes como uma subtileza escolastica do que como uma difficuldade séria. Perguntava-se se a materia é ou não divisivel ao infinito. Se o é, parece que as idéas de atomo e molecula são vazias de sentido. Boscovich sustentou a divisibilidade limitada da materia, e a sua doutrina é hoje admittida por todos. No fundo d'esta questão existe uma argucia, que é preciso afastar. A divisibilidade pôde ser considerada como uma propriedade, ou como um facto real e positivo. No primeiro caso a divisibilidade infinita, embora possivel, nada importa á chimica porque lhe assigna limites a acção das forças chemicas que não pôde ser infinita; no segundo, a divisibilidade infinita é um absurdo, por-

que o facto de se effectuar a divisão presume um termo (1).

Se a materia fosse divisivel ao infinito, a doutrina da sua discontinuidade não poderia apoiar-se na divisibilidade; porque, se é absurdo admittir um numero *actualmente* infinito de partes, não repugna comtudo á idéa de *continuo* um numero infinito de partes *possiveis* (2). Portanto a continuidade da materia seria mais plausivel, o que é contradictorio com os argumentos expostos.

Estes argumentos, sendo applicaveis já aos corpos simples já aos compostos, provam que uns e outros possuem uma molecula constituida segundo a sua natureza particular.

Para os corpos compostos não é duvidoso que a molecula seja formada de atomos, porque as mais pequenas quantidades que d'elles se podem obter por uma divisão physica, isto é, reduzindo-os a vapor, contêm sempre differentes especies de materia.

Vamos provar que o mesmo se póde dizer dos corpos simples n'um grande numero de casos.

A experiencia demonstra que o hydrogeno e o chloro se combinam em volumes eguaes produ-

(1) Sr. dr. Simões de Carvalho. Lições de Phil. Ch., pag. 241.

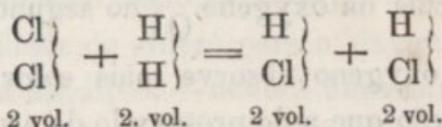
(2) Abbé Moigno. Cosmos, tom. 2.º, 1853.

zindo um volume de acido chlorhydrico, que é a somma d'aquelles. Dois volumes de hydrogeno e dois volumes de chloro dão logar portanto a quatro volumes de acido chlorhydrico. Por outro lado, a lei de Ampère diz — que volumes eguaes de dois gazes contêm o mesmo numero de moleculas. Se dois volumes de hydrogeno contêm n moleculas d'este gaz e dois volumes de chloro contêm egualmente n moleculas, o numero total de moleculas é $2n$. Mas, se cada molecula de acido chlorhydrico deve resultar da juxtaposição d'uma molecula de chloro e outra de hydrogeno, o numero de moleculas de acido chlorhydrico formado deve ser a metade da somma total, isto é, n e não $2n$; o que não condiz com o resultado da experiencia.

Em virtude da impossibilidade de demonstrar assim a formação, sem condensação, do acido chlorhydrico, Ampère admitte justamente que cada molecula de chloro e de hydrogeno é formada por dois atomos. A molecula de acido chlorhydrico será portanto constituida por um atomo de chloro e outro de hydrogeno, o que quer dizer que a reacção se faz por uma dupla de composição e não por uma addição. Se dois volumes de chloro, que representam dois atomos, se combinam com dois volumes de hydrogeno, que representam outros

dois, para formar quatro volumes de acido chlorhydrico, é porque dois volumes de acido contêm um dos volumes de chloro, os outros dois o segundo volume; e egualmente para o hydrogeno. Esta explicação torna-se palpavel empregando os symbolos de que usa a chimica.

Como $\left. \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \right\}$ representa dois volumes de chloro e $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\}$ dois de hydrogeno, o resultado da observação exprime-se pela seguinte equação:



As moleculas dos tres corpos devem pois ser representadas por $\left. \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \right\}$, $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\}$ e $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{Cl} \end{array} \right\}$; Cl e H representam os atomos de chloro e hydrogeno que entram na sua constituição.

Deve-se a Favre e Silbermann o conhecimento do seguinte facto: que o carvão ardendo no protoxydo de azote desenvolve mais calor que no oxygeno puro. Ora, se no protoxydo as affinidades do oxygeno se acham saturadas pelo azote,

parece que a actividade da combustão devia ser menor que no segundo caso. Como a combinação de dois corpos desenvolve calor e o desdobramento d'uma molecula nos seus elementos o absorve, a não ser nos productos explosivos em que o phenomeno se inverte ás vezes, interpreta-se o facto indicado, admittindo a dualidade da molecula do oxygeno. O effeito observado é a differença entre o calor produzido pela combinação do carbono com o oxygeno e o calor absorvido pela decomposição do protoxydo de azote no primeiro caso e da molecula da oxygeno $\begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$ no segundo. A molecula do oxygeno absorve mais calor pela sua decomposição que a do protoxydo de azote, e portanto a differença calorifica produzida pela combustão do carvão no protoxydo é maior que no oxygeno.

Os productos explosivos, dissemos nós, fazem em geral excepção á lei da thermo-chimica — que a combinação produz calor, ao passo que a decomposição o absorve. A explicação d'este phenomeno é analogá á precedente. Demonstrámos a duplicidade da molecula do chloro e da molecula do oxygeno. Supponhâmos que entram em reacção e que a molecula do composto resultante é for-

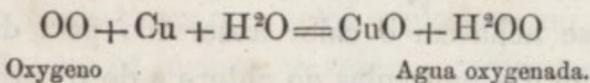
mada por um atomo de chloro e outro de oxygeno. O effeito thermico d'esta reacção pode ser positivo ou negativo; isto é, pode haver elevação ou abaxamento de temperatura, conforme a relação em que se acharem o calor absorvido pela decomposição das moleculas do chloro e do oxygeno, e o calor desenvolvido pela combinação dos dois atomos d'um com os dois atomos do outro corpo.

Se a somma do calor absorvido fôr maior que a somma do calor desenvolvido, ou d'outra maneira, se a afinidade que reúne os atomos do chloro entre si, e do mesmo modo os de oxygeno, for maior que a afinidade do chloro para o oxygeno, o resultado será negativo,—haverá um resfriamento. Se, pelo contrario, a somma do calor absorvido fôr menor que a do desenvolvido, haverá elevação de temperatura. No caso presente succede, com effeito, que o chloro e o oxygeno têm uma afinidade reciproca menor do que a afinidade para si mesmos; portanto a sua combinação produz uma subtracção de calor, podendo dar logar a um composto muito instavel, e até explosivo. (1)

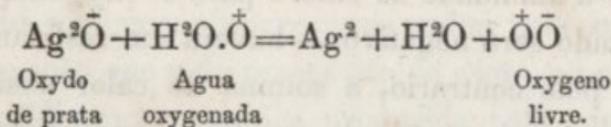
Quando se oxydam certos metaes formam-se, segundo Schoenbein, pequenas quantidades de

(1) Naquet. La philosophie positive, n.º de Janvier-Fevrier, 1868.

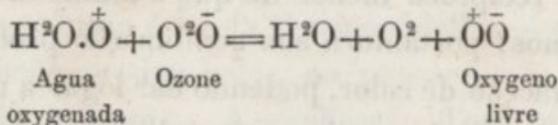
agua oxygenada; e é porque a molecula de oxygeno, desdobrando-se, presta um dos seus atomos ao metal e outro á agua:



Emfim, a multiplicidade da molecula dos corpos simples acha-se provada ainda pelas reduções singulares operadas pela agua oxygenada sobre o oxydo de prata e sobre o ozone. A agua oxygenada reduz o oxydo de prata desenvolvendo oxygeno:



O ozone é reduzido egualmente, ficando agua e havendo ainda evolução de oxygeno:

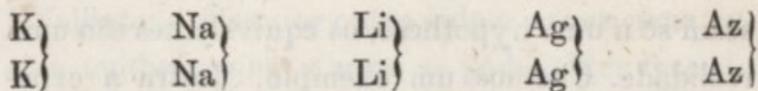


«Estas ultimas reacções, diz Wurtz, (1) são particularmente significativas, porque não se comprehende que um corpo saturado de oxygeno

(1) Société ch. de Paris. Leçons professées en 1863, pag. 67.

possa reduzir outro que se acha no mesmo estado, a não ser que o oxygeno d'um possua uma certa afinidade para o oxygeno do outro.» As palavras que citámos, provando que não repugna admitir a afinidade d'um corpo para consigo mesmo, demonstram igualmente a existencia dos atomos pela constituição das moleculas dos corpos simples.

O que fica exposto relativamente á existencia dos atomos do chloro, do hydrogeno e do oxygeno, deduzida da constituição das suas moleculas, é applicavel a muitos outros elementos taes como o potassio, o sodio, lithio, a prata, o azote, cujas moleculas são respectivamente,



Não se pense porém que as moleculas de todos os elementos são formadas por dois atomos. As densidades dos vapores do phosphoro e do arsenico mostram que as moleculas d'estes corpos são representadas por 4 atomos, Ph^4 e As^4 .

Devemos observar por ultimo que ha corpos nos quaes a molecula é composta d'um só atomo. Succede isto com os metaes diatomicos, taes como o mercurio, o cadmio, o zinco, o calcio, o bario,

o cobre etc., cujas moléculas são Hg'', Cd'', Zn'', Ca'', Ba'', Cu''.

Crêmos que as noções de átomo e molécula ficam assim comprehendidas e até certo ponto demonstradas.

Não queremos deixar de indicar outra idéa que a cada passo se encontra nos livros de chimica, embora corresponda a um systema que deixou de existir. Fallâmos dos equivalentes.

A doutrina atomica sustentada nobre e estrenuamente por Berzelio(1) soffreu objecções da parte d'alguns chimicos que preferiam á idéa de átomo a de equivalente, como fazia Wollaston. A idéa de átomo e a notação atomica, diziam elles, basêam-se n'uma hypothese, os equivalentes são uma realidade. Citêmos um exemplo. Mostra a experiencia que 8 partes em peso de oxygeno se combinam com 1 de hydrogeno para formar 9 partes de agua. O acido chlorhydrico é formado por 1 parte de hydrogeno e 35,5 partes em peso de chloro.

(1) A muitos dos seus amigos de França e Allemanha, que lhe pediam abandonasse a theoria atomica por incommoda, respondeu elle: «Uma razão de commodidade verdadeira ou imaginaria nunca deve erigir-se em principio de sciencia. É necessario procurar o que é verdade, apoiando-nos nas demonstrações reaes que tivermos á nossa disposição.» Tractado de Chimica. Edição de Paris, 1847, t. 4.º, pag. 502.

Como nas combinações citadas podemos passar da agua para o acido chlorhydrico substituindo 8 de oxygeno por 35,5 de chloro, pois que a quantidade de hydrogeno é constante, exprimiam os detractores da theoria atomica este facto, dizendo que 8 é o equivalente do oxygeno e 35,5 o equivalente do chloro. São pois equivalentes, — as quantidades ponderaes dos differentes corpos que podem ser substituidas umas pelas outras em suas combinações com a mesma quantidade d'um corpo qualquer. Esta quantidade é tomada por unidade, e razões ha que aconselham a escolha do hydrogeno, tendo-se empregado tambem o oxygeno com um equivalente igual a 100 e outras vezes egual a 10 (Wollaston). Mas por outro lado a experiencia ensina tambem, que a agua se póde obter fazendo detonar n'um eudiometro, por meio da faisca electrica, dois volumes de gaz hydrogeno com um volume de gaz oxygeno. O peso do volume do oxygeno será pois 16 se for 1 o peso do volume do hydrogeno, porque as relações 2:16 e 1:8 são eguaes.

É este facto que se exprime dizendo que 2 atomos de hydrogeno se juxtapõem a 1 atomo de oxygeno formando a molecula de agua. Vê-se portanto, que a idéa de atomo é mais exacta que a de

equivalente, porque não exprime só a relação bruta dos pesos, mas ainda a dos volumes em que os dois gases se combinam. Eis aqui uma das razões porque a idéa de equivalente foi banida.

O atomo, dissemos nós, deve considerar-se como um corpo simples, pesado, indivisivel e dotado de forças, mas insusceptivel, pela sua exiguidade, de entrar no dominio da observação directa. A atomicidade figura como uma manifestação da força atomica; os outros caracteres são inherentes á sua materialidade. (1) Se esta concepção é justa, os phenomenos chimicos devem ser interpretados por ella, e a hypothese atomica, já baseada nos factos apontados, ficará plenamente confirmada. É isto que vamos tentar no que vai seguir-se.

(1) Acerca das leis invocadas nos processos empregados para a determinação dos pesos atomicos e moleculares, e das considerações em que se basêa o novo systema de pesos atomicos, consultem-se as já citadas *Lições de chimica professadas por Wurtz, em 1865, na Sociedade Chimica de Paris*, e o *Estudo sobre as bases fundamentaes dos novos pesos atomicos* do sr. José Julio Rodrigues.

I

Atomicidade dos elementos

O gaz oleificante ou ethylena C^2H^4 é transparente, incolôr, e arde com uma chamma brilhante. Por processos convenientes pôde transformar-se n'um liquido muito volátil, conhecido pelo nome de aldehyde. A analyse mostra que o aldehyde C^2H^4O é um composto de gaz oleificante e oxygeno.

O aldehyde possui uma afinidade poderosa para o oxygeno: não só se une ao oxygeno livre, mas ao oxygeno combinado. Liebig observou que, quando se aquece o aldehyde com o oxydo de prata, o oxygeno do oxydo é absorvido por aquelle, formando-se o acido acetico $C^2H^4O^2$ e ficando um deposito de prata metallica.

O acido acetico pôde unir-se ainda ao oxygeno, dando lugar á formação do acido glycolico $C^2H^4O^3$.

Ethylena	C^2H^4
Aldehyde	$C^2H^4 + O = C^2H^4O$
Acido acetico	$C^2H^4 + 2O = C^2H^4O^2$
Acido glycolico ..	$C^2H^4 + 3O = C^2H^4O^3$

Esta tabella mostra que o oxygeno póde adicionar-se atomo por atomo á ethylena para produzir os compostos indicados. É uma propriedade do oxygeno, que se realisa em muitos outros casos, porque este exemplo não é unico. Citaremos outro.

O acido hypochloroso differe do acido chlorhydrico porque possui um atomo de oxygeno. Os acidos chloroso, chlorico e perchlorico são successivamente mais ricos em oxygeno, como se vê do seguinte quadro:

Acido chlorhydrico	HCl
Acido hypochloroso	HCl + O = HClO
Acido chloroso	HCl + 2O = HClO ²
Acido chlorico	HCl + 3O = HClO ³
Acido perchlorico	HCl + 4O = HClO ⁴

Em todos estes acidos a quantidade de chloro e de hydrogeno é constante, mas o oxygeno reúne-se atomo por atomo ao primeiro termo da serie—o acido chlorhydrico, para produzir os outros.

Note-se que a quantidade de oxygeno não depende da composição mais ou menos complexa da molecula primitiva. É um facto demonstrado pela comparação das formulas dos dois exemplos apontados.

Vejamos se o azote se presta, do mesmo modo que o oxygeno, a adicionar-se atomo por atomo a outros grupos de elementos.

A benzina é um composto que, sendo formado de car-

bono e hydrogeno, tem por formula C^6H^6 . Não é possível combinar directamente o azote com este corpo; mas fazendo reagir o azote e o hydrogeno, a combinação effectua-se com facilidade, e obtem-se a anilina C^6H^7Az . Esta substancia tem adquirido uma importancia immensa. Além das applicações que provavelmente um dia achará n'ella a Medicina, o valor da anilina, como sendo a fonte de muitas côres empregadas na fabricação dos tecidos, fez da sua preparação uma industria florescente (1). A anilina pôde ainda assimilar um novo atomo de azote, mas não isoladamente: é necessario que este atomo vá ligado a um atomo de hydrogeno. O corpo formado, que crystallisa facilmente, tem o nome de phenilena-diamina $C^6H^8Az^2$. A phenilena-diamina pôde emfim combinar-se com o grupo AzH para formar o composto $C^6H^9Az^3$ conhecido pelo nome de picryl-triamina.

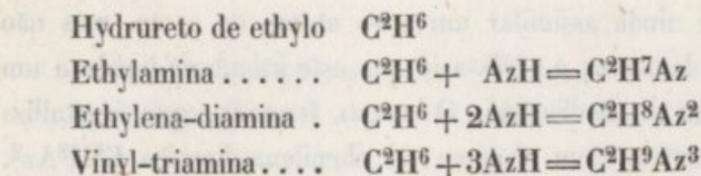
Benzina	C^6H^6
Anilina	$C^6H^6 + AzH = C^6H^7Az$
Phenilena-diamina . .	$C^6H^6 + 2AzH = C^6H^8Az^2$
Picryl-triamina	$C^6H^6 + 3AzH = C^6H^9Az^3$

N'estes compostos a reunião d'um ou mais atomos de azote envolve sempre a addição d'um egual numero de atomos de hydrogeno. O azote portanto funciona nas reacções d'um modo inteiramente differente do oxygeno: a

(1) Hofmann, Rapport sur les produits chimiques industriels de l'exposition internationale de Londres en 1862.

adição d'este corpo a outro faz-se sem o concurso de nenhum corpo extranho; a reunião do azote não pôde fazer-se sem que seja coadjuvada, e por assim dizer provocada, por um numero de atomos de hydrogeno igual aos de azote.

Eis aqui outro exemplo, que revela a mesma propriedade do azote:



Admittida a generalidade d'estes factos, somos obrigados a procurar a sua interpretação. Não o faremos comtudo sem examinar como o carbono funciona em casos identicos. Este exame é da maior importancia na indagação do principio que coordena os mesmos factos.

Gerhardt, comparando muitos corpos no que toca á sua composição molecular, introduziu na sciencia a idéa de *serie*. A *serie* é um grupo de corpos, os quaes, tendo as mesmas funcções chimicas, apresentam uma composição tal que dois termos consecutivos quaesquer têm uma variação constante. Os quatro exemplos citados são verdadeiras series. A serie chama-se *homologa* quando a variação é de CH^2 . Do vasto dominio da chimica extrahimos as seguintes:

Serie homologa do gaz dos pantanos

Gaz dos pantanos (hydrureto de methylo)	CH^4
Hydrureto de ethylo	$\text{CH}^4 + \text{CH}^2 = \text{C}^2\text{H}^6$
» de propylo	$\text{CH}^4 + 2\text{CH}^2 = \text{C}^3\text{H}^8$
» de butylo	$\text{CH}^4 + 3\text{CH}^2 = \text{C}^4\text{H}^{10}$
» de amylo	$\text{CH}^4 + 4\text{CH}^2 = \text{C}^5\text{H}^{12}$
» de hexylo	$\text{CH}^4 + 5\text{CH}^2 = \text{C}^6\text{H}^{14}$

.....

Serie homologa do alcool methylico

Alcool methylico	CH^4O
» ethylico	$\text{CH}^4\text{O} + \text{CH}^2 = \text{C}^2\text{H}^6\text{O}$
» propylico	$\text{CH}^4\text{O} + 2\text{CH}^2 = \text{C}^3\text{H}^8\text{O}$
» butylico	$\text{CH}^4\text{O} + 3\text{CH}^2 = \text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$
» amylico	$\text{CH}^4\text{O} + 4\text{CH}^2 = \text{C}^5\text{H}^{12}\text{O}$
» hexylico	$\text{CH}^4\text{O} + 5\text{CH}^2 = \text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}$

.....

Serie homologa do acido formico

Acido formico	CH^2O^2
» acetico	$\text{CH}^2\text{O}^2 + \text{CH}^2 = \text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$
» propionico	$\text{CH}^2\text{O}^2 + 2\text{CH}^2 = \text{C}^3\text{H}^6\text{O}^2$
» butyrico	$\text{CH}^2\text{O}^2 + 3\text{CH}^2 = \text{C}^4\text{H}^8\text{O}^2$
» valerico	$\text{CH}^2\text{O}^2 + 4\text{CH}^2 = \text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^2$
» caproico	$\text{CH}^2\text{O}^2 + 5\text{CH}^2 = \text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^2$

.....

Estas substancias, e muitas outras pertencentes respectivamente a cada uma das series, são todas conhecidas. Da inspecção d'estas series se deduz que o carbono não póde combinar-se directamente com os corpos CH^4 , CH^4O e CH^2O^2 . N'isto differe do oxygeno; e differe tambem do azote, o qual exige só um atomo de hydrogeno por cada atomo adicionado, em quanto que cada um de carbono requer dois de hydrogeno.

Até aqui temo-nos limitado a apresentar factos. N'estes e n'outros que poderíamos citar, não inquirimos os meios mais ou menos desviados pelos quaes se opéra a addição dos atomos de oxygeno, de azote ou de carbono ao composto que serve de ponto de partida: tivemos simplesmente em vista os resultados finaes. A natureza d'este trabalho não nos permite entrar na descripção d'esses processos, que são devidos aos admiraveis progressos que a synthese tem feito n'estes ultimos annos.

Qual é a razão por que o oxygeno póde entrar em combinação directamente, o azote só o póde fazer unin-do-se atomo por atomo ao hydrogeno, e o carbono unin-do-se por cada atomo a dois de hydrogeno? Eis a questão que precisâmos resolver.

Analysêmos para isto alguns dos seus compostos mais simples, por exemplo: o acido chlorhydrico, formado pelo chloro e pelo hydrogeno; o vapor da agua, formado pelo oxygeno e pelo hydrogeno; o ammoniaco, que contém azote e hydrogeno; e o gaz dos pantanos, que é composto de carbono e hydrogeno. A experiencia demons-

tra que, em volumes eguaes dos compostos citados, o hydrogeno, que n'elles é elemento commum, entra nas seguintes proporções:

O acido chlorhydrico contém	1 vol.	de hydrogeno
O vapor d'agua	2 »	»
O ammoniaco	3 »	»
O gaz dos pantanos	4 »	»

Relativamente ao elemento variavel, sabe-se que

O acido chlorhydrico contém	1 vol.	de chloro
O vapor d'agua	1 »	de oxygeno
O ammoniaco	1 »	de azote
O gaz dos pantanos, provavelmente (1)	1 »	de carbono.

(1) Posto que o volume do vapor de carbono ainda se não podesse determinar em virtude da sua não volatilidade, ha razões para assim pensar. Quando dois gazes se combinam na razão de 2 volumes de um para 1 volume do outro ha condensação de $\frac{1}{3}$ do volume total, porque o volume do composto formado corresponde a 2 e não a 3 volumes: isto é o que succede na formação da agua. Mas a analyse ensina que o anhydride carbonico contém um volume de oxygeno igual ao seu, isto é, que a formação de 2 volumes de anhydride exige o concurso de 2 volumes de oxygeno. Portanto é provavel que o carbono funcione no acido carbonico como o oxygeno na agua, e que assim como 1 volume de oxygeno se combina com 2 de hydrogeno produzindo 2 volumes de vapor d'agua, assim tambem 1 volume de vapor de carbono se combine com 2 de oxygeno dando lugar á formação de 2 volumes de anhydride carbonico. Ora

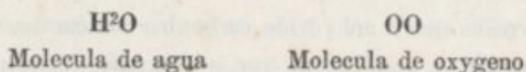
Se os volumes representam os átomos, segue-se que :

1	átomo de chloro	se combina com	1	átomo de hydrogênio
1	» de oxygeno	» »	2	átomos »
1	» de azote	» »	3	» »
1	» de carbono	» »	4	» »

Estabeleçamos solidamente estas idéas, porque estão ellas na base da chimica moderna. Dalton, para explicar a lei das proporções em que os corpos se combinam, lei por elle descoberta, admittiu que aquellas proporções exprimem o peso dos átomos. N'esta hypothese o peso do átomo e o equivalente representam-se pelo mesmo numero : são eguaes. Mas Gay-Lussac descobriu as seguintes leis :

1.^a— existe uma relação simples entre os volumes de dois gazes que se combinam,

1 volume de oxygeno vale 2 volumes de hydrogênio, como se vê das suas formulas moleculares:



Consequentemente 2 volumes de oxygeno equivalerão a 4 volumes de hydrogênio; e por isso, se é 1 volume de vapor de carbono que se combina com 2 volumes de oxygeno no anhydride carbonico, será tambem 1 volume do mesmo vapor que se combina com 4 volumes de hydrogênio no gaz dos pantanos.

2.^a — se o producto das combinações é tambem gazoso, o seu volume tem ainda uma relação simples tanto para a somma dos volumes componentes, como para o volume de qualquer d'elles.

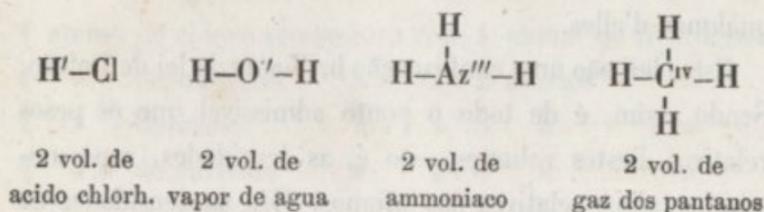
Estas leis são uma confirmação brilhante da lei de Dalton. Sendo assim, é de todo o ponto admissivel que os pesos relativos d'estes volumes, isto é, as densidades, representem os pesos relativos dos atomos. Ora as densidades do hydrogeno e do oxygeno estão entre si :: 1:16 e não :: 1:8, como pensava Dalton; portanto, se o atomo ou o volume de oxygeno pesa 16, dois volumes ou atomos de hydrogeno pesarão 2. Isto confirma o que n'outro lugar dissemos ácerca da composição atomica da agua.

A experiencia demonstra que os gazes simples, tomados a uma distancia conveniente do seu ponto de liquefacção, se comprimem ou dilatam egualmente debaixo das mesmas influencias de pressão ou de temperatura. Ampère e Avogadro, fundando-se n'esta propriedade, admittiram que volumes eguaes de gazes simples contêm o mesmo numero de atomos, o que vem em apoio da proporcionalidade estabelecida entre os pesos atomicos e as densidades. Portanto é legitimo dizer que para aquelles gazes os volumes representam os atomos (1).

A composição volumetrica dos gazes citados auctoris-

(1) Para os gazes compostos a lei de Avogadro e Ampère enuncia-se da seguinte forma: volumes eguaes de dois gazes compostos contêm o mesmo numero de *moleculas*.

nos pois a represental-os em volumes eguaes da seguinte maneira :



Por outro lado, os factos modernamente descobertos pelos chimicos permittem estabelecer as seguintes leis de mechanica molecular :

1.^a—As moleculas dos corpos são edificios atomicos existindo em equilibrio no espaço, e por isso a força de cada um dos atomos é igual e directamente opposta á resultante das forças de todos os outros (1).

2.^a—Quando este equilibrio se rompe pela subtracção d'um dos atomos constituintes da molecula, esta ou se decompõe nos seus elementos ou em grupos de elementos que adquirem novas leis de estabilidade (radicaes).

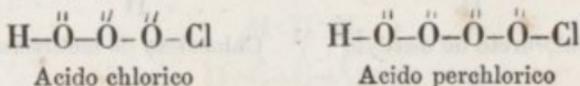
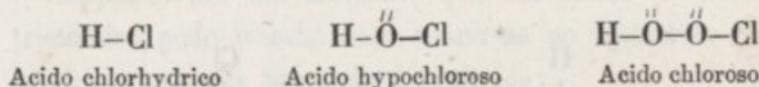
3.^a—O equilibrio da molecula primitiva pôde ser restabelecido substituindo o atomo subtrahido por outro, cuja força de combinação lhe seja igual (lei das substituições).

Estes principios resolvem a questão proposta. É a ato-

(1) Naquet, Principes de chimie, t. 1.^o, pag. 41.

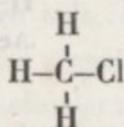
micidade de cada um d'estes elementos que exige a concorrência dos átomos de hydrogênio, a fim de dar á molecula formada a estabilidade de que precisa para existir no estado de liberdade.

Com effeito, 1.^o—a serie oxygenada derivada do acido chlorhydrico, attendendo á atomicidade do oxygeno, deve ser representada pelas seguintes formulas :

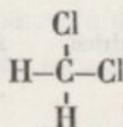


O oxygeno, porque é diatomico, fixa por um dos seus centros de afinidade o átomo de hydrogênio e pelo segundo o de chloro do acido chlorhydrico, formando o acido hypochloroso: d'esta forma as afinidades do oxygeno ficam inteiramente satisfeitas. Um novo átomo de oxygeno póde prender-se á molecula do acido hypochloroso: precisa para isso de deslocar um dos átomos monovalentes que lá existem, mas esse átomo satura o centro de afinidade livre, dando a estabilidade á nova molecula formada, a do acido chloroso. A explicação é idêntica para os outros ácidos. Os átomos assim ligados constituem uma cadeia, que se designa pelo nome de *→ cadeia aberta*.

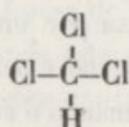
2.º—O hydrureto de ethylo C^2H^6 possui um atomo de carbono e dois de hydrogeno a mais que o gaz dos pantanos CH^4 . Sendo o hydrogeno monoatomico, é evidente que esta addição só é possível por meio dos atomos de carbono. Qualquer elemento monoatomico só podia substituir um atomo de hydrogeno na molecula do gaz dos pantanos, sem permittir que novos atomos fossem addicionados. É o que succede nos derivados chlorados do mesmo gaz:



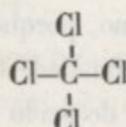
Chlorureto de methylo



Chlorureto de methylena



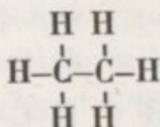
Chloroformio



Perchlorureto de carbono

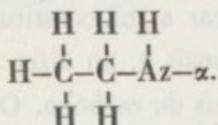
É pois função especial dos elementos polyatomicos o prenderem-se entre si formando um nucleo que se completa com outros elementos: assim se explica a complicação estructural das moleculas. No hydrureto de ethylo os dois atomos de carbono ligam-se perdendo duas atomicidades; cada um d'aquelles atomos dispõe por isso só de

tres, ao todo seis, as quaes são saturadas pelo hydrogeno, como mostra a formula

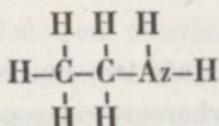


Hydrureto de ethylo.

Suppondo por um momento que um atomo de azote triatomico póde isoladamente reunir-se ao hydrureto de ethylo, a molecula fica assim constituída:

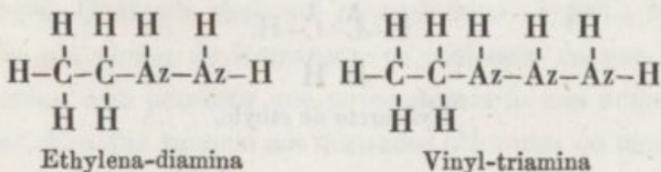


Um atomo de hydrogeno é deslocado pelo azote, mas não sahirá da combinação, porque este o attrahe por uma das suas atomicidades. Todavia a molecula fica incompleta e sem condições de estabilidade. Eis o motivo por que a adjuncção d'um atomo de azote ao hydrureto de ethylo exige o concurso do hydrogeno na formação da ethylamina:



Ethylamina.

Damos em seguida as formulas de constituição da ethylena-diamina e da vinyl-triamina, as quaes revelam da mesma forma a triatomicidade do azote:

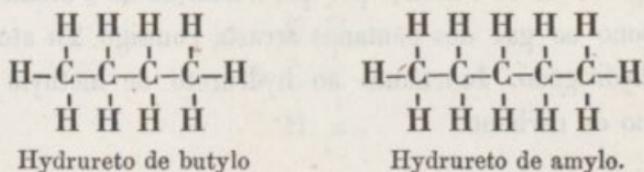
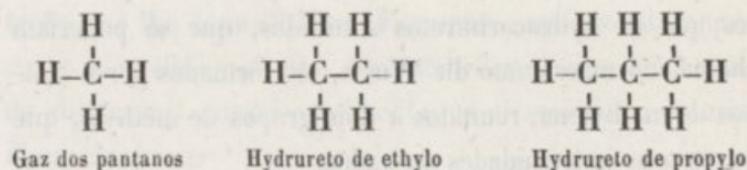


3.º—A tetratomicidade do carbono foi pela primeira vez enunciada por Kékulé. Este principio é da maior importancia não só para a classificação dos compostos organicos mas para explicar a sua constituição, pois que a chimica organica nada mais é, no dizer de Naquet, do que a chimica dos compostos do carbono. Os compostos que contêm um só atomo d'este corpo, mostram que não é possivel obter-se uma combinação que contenha mais que quatro atomos d'um elemento monoatomico, ou dois d'um diatomico. Já citámos os derivados chlorados do gaz dos pantanos, citaremos ainda os seguintes corpos:



O gaz dos pantanos não tem um só polímero, isto é, não existem hydrocarburetos correspondentes á formula C^nH^{4n} . Isto não só prova que os atomos de carbono po-

dem ligar-se entre si saturando reciprocamente as suas atomicidades, mas é ainda um argumento em favor da sua tetratomicidade. A serie do gaz dos pantanos, tambem chamada serie saturada, porque é composta de corpos que contêm a maxima quantidade de hydrogeno possivel, exprime-se pela formula geral C^nH^{2n+2} como se observa n'estes carburetos :



De feito no hydrureto de amylo, por exemplo, cada um dos atomos extremos de carbono só perdem uma atomicidade para se ligarem aos intermediarios, sendo as tres outras saturadas pelo hydrogeno ; os atomos centraes, como se prendem d'um e d'outro lado com o carbono, possuem sómente duas atomicidades livres, que o hydrogeno satura. Assim, designando por n o numero de atomos de carbono, será $4n$ o numero total de atomicidades; e como na formação da

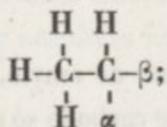
cadêa se perdem $2n-2$, ficam as atomicidades restantes sendo representadas por

$$4n - (2n - 2) = 2n + 2$$

Eis a razão por que a serie saturada corresponde á formula C^nH^{2n+2} e não C^nH^{4n} .

A constituição d'aquelles hydrocarburetos pôde exprimir-se pela formula geral $CH^3-(CH^2)^n-CH^3$, a qual mostra que os hydrocarburetos saturados, que se poderiam chamar normaes como diz Wurtz, são formados por n grupos de methylena, reunidos a dois grupos de methylo, que formam as extremidades da cadêa.

Assim explicada a constituição dos carburetos saturados, comprehende-se o motivo por que a addição de n atomos de carbono ao gaz dos pantanos arrasta consigo $2n$ atomos de hydrogeno. Junctêmos ao hydrureto de methylo um atomo de carbono



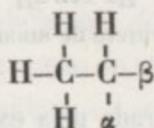
restam duas atomicidades livres α e β , que permitem a reunião de dois novos atomos de hydrogeno. Resulta d'aqui o hydrureto de ethylo C^2H^6 .

Será esta a unica constituição possivel dos compostos do carbono? Ou haverá casos em que o carbono se reuna nas

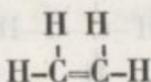
moleculas d'um modo differente? A ethylena e a benzina de que fallámos são proprios para responder a esta nova questão.

Comparando a ethylena C^2H^4 com o gaz dos pantanos CH^4 , vê-se que a ethylena contém um atomo de carbono a mais do que aquelle gaz. Mas n'este caso não houve a ad-juncção dos dois atomos de hydrogeno, que jámais faltavam nos carburetos saturados ou normaes. Eis que nos apparece uma excepção á regra estabelecida. Será falsa a interpretação que lhe démos? Não. É preciso explicar esta appa-rente anomalia; e o caso presente offerece-nos a occasião de dilatar-mos consideravelmente as nossas idéas ácerca d'esta doutrina.

Como a molecula incompleta



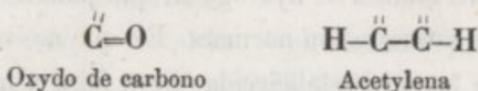
não parece ser estavel, pois que o hydrureto de ethylo possui, mais que a ethylena, os dois atomos de hydrogeno, que são justamente precisos para preencher as atomicidades livres α e β , póde admittir-se que na ethylena os dois atomos de carbono se unem por duas atomicidades:



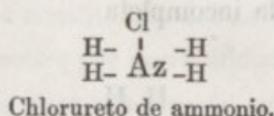
Ethylena.

Portanto na ethylena o carbono continúa a funcionar como tetratomico, mas perde na sua saturação reciproca mais atomicidades do que nos carburetos normaes.

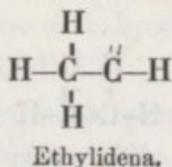
Ha compostos, porém, em que não é permittido admittir a tetramocidade de carbono. Couper considerou o carbono como diatomico no oxydo de carbono e na acetylena:



A diatomicidade do carbono não é a negação da sua tetratomicidade; assim como a triatomicidade do azote no ammoniaco não invalida a sua pentatomicidade no chlorureto de ammonio:



Esta idéa é demonstrada pela existencia de compostos, cuja constituição se não explica a não admittir que um ou outro d'aquelles elementos funcionam com as suas duas atomicidades. Já citámos um exemplo para o azote no cyanato de ammonio (pag. 17); apresentámos agora o que para o carbono é fornecido pela ethylydena:



A formula mostra que a ethylidena é um composto isomérico da ethylena. N'esta os dois atomos de carbono, funcionando como tetratomicos, trocam entre si duas atomicidades, e cada atomo prende igualmente dois de hydrogeno; na ethylidena um atomo de carbono fixa só á sua parte tres de hydrogeno, e o segundo atomo de carbono diatomico fixa o restante.

Não voltaremos outra vez a tractar d'esta questão da variabilidade ou invariabilidade da atomicidade, e por isso é aqui lugar de apreciar o que a este respeito diz Kékulé n'uma nota apresentada á Academia das Sciencias de Paris em 1864 (1). Diz o sabio professor da Universidade de Bonn:—«admittir que a atomicidade póde variar e que um só e mesmo corpo funciona umas vezes com uma atomicidade outras vezes com outra, é empregar a palavra n'um sentido inteiramente differente do que eu lhe dei quando a propuz: é confundir a noção de atomicidade com a de equivalente. Ninguem duvida que o mesmo corpo, um elemento que seja, é capaz de funcionar com equivalentes differentes. O equivalente póde variar mas não a atomicidade. Os caracteres do equivalente devem, ao contrario, explicar-se pela atomicidade.»—

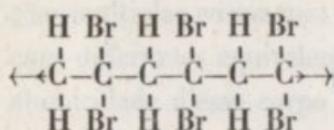
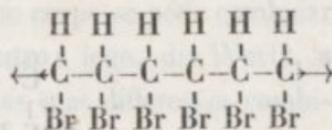
Estará de novo posta em pé a questão de que tractámos na pagina citada? Não o pensámos. A atomicidade é a idéa theorica que explica o facto dos equivalentes. N'este ponto Wurtz e Kékulé estão de accordo. Mas a lei das propor-

(1) *Le Moniteur scientifique* do mesmo anno, pag. 323.

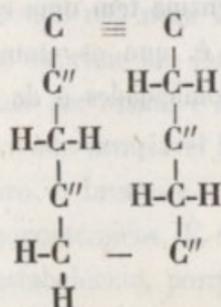
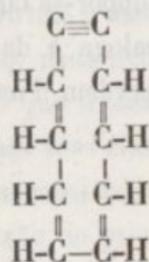
ções multiplas ensina que o mesmo corpo se póde combinar com differentes equivalentes d'outro: logo, diz Wurtz, a atomicidade d'esse corpo varia nas suas differentes combinações. Isto é concludente. Mas d'esta forma confundir-se-ha o facto como o principio? De nenhum modo, porque o facto só tem em seu abono a experiencia sem nada que lhe dê uma razão de ser; a interpretação funda-se na atomicidade *que é uma propriedade do atomo*. A atomicidade actual não nega a atomicidade virtual; mas o equivalente exprime um facto consummado, nada mais.

A não ser assim, é necessario então que os sectarios da atomicidade invariavel façam figurar nas suas classificações o chloro, o bromo e o iodo como elementos triatomicos e não monoatomicos. É esta uma infracção do principio por elles estabelecido, porque para estes corpos confundem a quantivalencia com a atomicidade. Comprehende-se todavia que, se o fazem, é porque a sua atomicidade normal ou ordinaria é igual a 1 e não a 3; portanto a distincção entre quantivalencia e atomicidade não é justificavel.

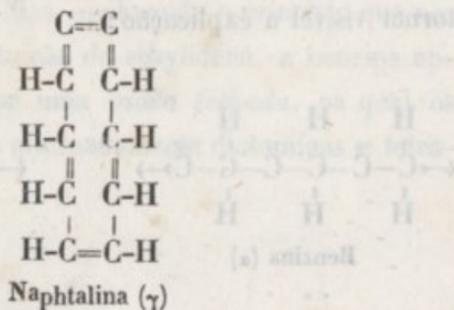
Estudêmos a constituição da benzina C^6H^6 . Este hydrocarbureto não póde conter os atomos de carbono unidos como na serie normal, porque ficariam oito centros de força chimica não saturados. Mas, applicando o principio que nos deu a chave da constituição da ethylidena, a benzina apparece-nos formada por uma *cadeia fechada*, na qual os atomos de carbono são alternadamente diatomicos e tetraatomicos:

Hexabromureto de benzina (α)Hexabromureto de benzina (β)

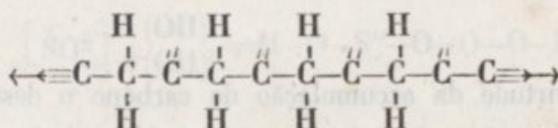
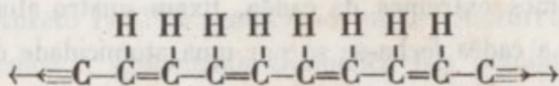
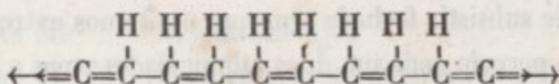
A naphthalina C^{10}H^8 merece igualmente alguma atenção. Applicuêmos á naphthalina os principios da constituição α e β da benzina :

Naphthalina (α)Naphthalina (β)

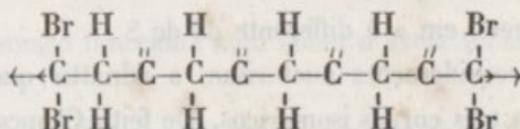
Suppondo que a cadeia se fecha nos dois atomos de carbono que se saturam reciprocamente, observa-se que em α e β aquelles atomos perdem tres atomicidades cada um. Ora póde admittir-se, que os atomos terminaes perdem na sua união só duas atomicidades :

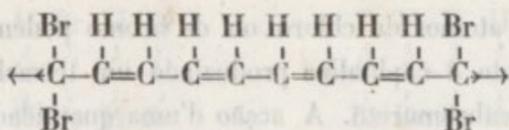
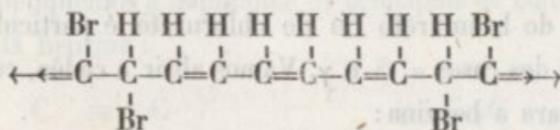
Naphthalina (γ)

Quatro átomos de chloro ou de bromo podem unir-se directamente á naphthalina produzindo um tetrachlorureto ou um tetrabromureto. A acção d'uma quantidade maior d'aquelles metalloides só dá productos de substituição, e por isso o tetrachlorureto e o tetrabromureto de naphthalina devem ser considerados como compostos saturados. A constituição do bromureto ou do chlorureto é particular em cada um dos casos α , β e γ . Vamos abrir a cadêa, como fizemos para a benzina :

Naphthalina (α)Naphthalina (β)Naphthalina (γ)

O tetrabromureto póde ter por conseguinte as formulas

Tetrabromureto de naphthalina (α)

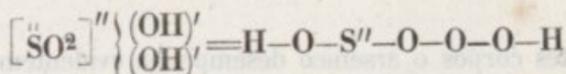
Tetrabromureto de naphthalina (β)Tetrabromureto de naphthalina (γ)

Em virtude da accumulaco do carbono o desdobramento dos atomos centraes torna-se impossivel, porque comprometteria a estabilidade da molecul. Em α e β os dois atomos extremos da cada, fixam quatro atomos de bromo: a cada fecha-se s por uma atomicidade de cada atomo, mas em compensaco o bromo parece concorrer para a energia d'este effeito. Ao contrario em γ a cada no pde subsistir fechada sem que os atomos extremos de carbono percam cada um duas atomicidades; mas o bromo, que no precisa j de cooperar para manter o estado de equilibrio, une-se a quatro atomos de carbono. De resto as formulas j da naphthalina j da benzina, mostram claramente que a disposico relativa dos atomos de bromo e de hydrogeno em α  diferente da de β .

Estas consideraces auctorisam a admittir que C^{10}H^8 representa tres corpos isomericos. De feito Chancel obteve dois isomeros da naphthalina pela distillao secca do ben-

zoato de cal (1); comtudo estes corpos são ainda hoje mal conhecidos, e só a experiencia pôde decidir ácerca da veracidade das hypotheses que deixámos expostas.

Até aqui temos estudado a atomicidade do hydrogeno, chloro, bromo, iodo, oxygeno, azote, e especialmente do carbonho. Os congeneres do oxygeno e do azote têm, como provam os seus compostos, a mesma atomicidade que elles. Kéluké considerou o enxofre diatomico no acido sulphurico :



O phosphoro revela-se, como já dissemos, triatomico no trichlorureto PhCl^3 e pentatomico no perchlorureto PhCl^5 . O arsenico é egualmente triatomico nos seguintes compostos :

As Me^3	Arsentrimethylo
$\text{As Me}^2\text{Cl}$	Monochlorureto de arsenidimethylo
As Me Cl^2	Dichlorureto de arsenmonomethylo
As Cl^3	Trichlorureto de arsenico.

O arsenico funciona aqui como o azote no ammoniaco.

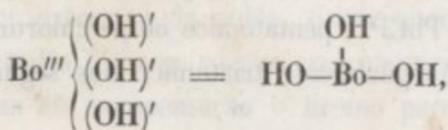
(1) Naquet, Principes de chimie, tom. 2.º, pag. 74.

Posto em contacto com o chloro AsCl_3 não forma AsCl_5 analogo a PhCl_5 , todavia deve admittir-se que os compostos saturados do arsenico têm por formula As X^5 , sendo X um corpo que tenha ou manifeste a atomicidade do hydrogeno, porque os outros tres atomos de cada termo d'esta serie combinam-se com dois de chloro, dando logar á seguinte:

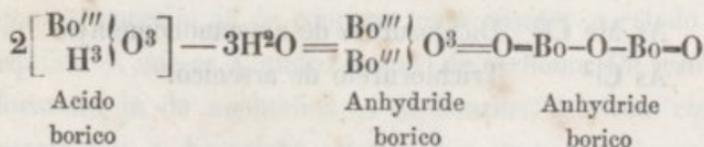
- As Me^3Cl^2 Dichlorureto de trimethylarsonio
 As Me^2Cl^3 Trichlorureto de dimethylarsonio
 As Me Cl^4 Tetrachlorureto de monomethylarsonio.

N'estes corpos o arsenico desempenha evidentemente as mesmas funcções que o azote no sal ammoniaco AzH^4Cl .

O boro é triatomico no acido borico



no anhydride borico



e no chlorureto de boro



O silicio é tetratomico como o carbono:



Chlorureto
de silicio.



Bromureto
de silicio.



Iodureto
de silicio.



Fluorureto
de silicio.



Hydrogeno
siliciado.

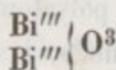


Anhydride silicico
(silica).

Fallemos dos metaes. O bismuth tem a propriedade de substituir tres atomos de hydrogeno, em quanto que o potassio só possui um valor de substituição igual a um atomo de hydrogeno na agua (Odling):



Oxydo de potassio



Oxydo de bismuth.

O oxydo de bismuth tem uma constituição identica á do anhydride borico: é triatomico.

O estanho possui a atomicidade do carbono nas suas combinações saturadas. A formula geral d'estas combinações pôde representar-se por Sn X_4 . É o que se observa nos compostos do estanho com os radicaes organicos:

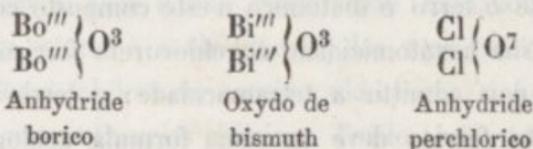
SnCl^4	Chlorureto de estanho
SnEt^4	Perethylureto de estanho
SnMe^4	Permethylureto de estanho
SnEt^2Me^2	Diethyl-dimethylureto de estanho
$\text{SnMe}^2 \text{I}^2$	Diodureto de dimethylureto de estanho.

É por tanto tetratomico; mas assim como o carbono se apresenta diatomico no oxydo de carbono CO, assim tambem o estanho funciona como tal no protochlorureto SnCl^2 , e no protoiodureto SnI^2 .

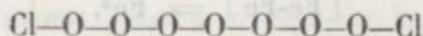
Do que levâmos dicto se deduz claramente, que a atomicidade dos elementos é avaliada pelo numero de elementos monoatomicos que se unem ao corpo que se estuda, ou pelo numero dos grupos atomicos (radicaes), que manifestam um valor de combinação egual á dos elementos monoatomicos. São monoatomicos os compostos que possuem um valor de combinação egual ao do hydrogeno. A função dos elementos polyatomicos é o de se accumularem nas moleculas, reunindo os outros elementos e complicando cada vez mais a sua estrutura. Se assim não fosse e todos os corpos possuissem a atomicidade do chloro ou do hydrogeno, nenhum composto apresentaria uma complicação molecular superior á do acido chlorhydrico: os corpos d'uma estrutura tão complexa como a de muitos compostos organicos seriam inteiramente impossiveis.

Ha um caso porêm, em que os elementos polyatomicos podem servir para medir a atomicidade d'outro elemento: é aquelle em que *um* só atomo se combina com a sub-

stancia cuja atomicidade se deseja conhecer. Aqui não pôde haver duvida sobre a sua atomicidade, por isso que todas as affinidades estão directamente ligadas ao elemento polyatomico que serve de medida. É o caso do já citado oxydo de carbono. Quando muitos d'estes atomos entram na molecula, como succede nas seguintes,



a somma das atomicidades do oxygeno não dá a atomicidade do boro, nem do bismuth, nem do chloro, porque o oxygeno serve de laço aos dois atomos de cada uma d'estas substancias e n'este ultimo caso até perde todas as suas atomicidades menos duas, que prendem os dois atomos de chloro:



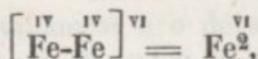
O ferro, o chromo e o aluminio são considerados como elementos tetratomicos. As considerações que se seguem justificam esta opinião, apesar de não existir um chlorureto de ferro que tenha a formula FeCl^4 como existe um chlorureto de carbono CCl^4 .

A molecula do chlorureto ferrico determinada pela densidade do seu vapôr contém seis atomos de chloro (Deville e Troost), hem como as moleculas dos chloruretos chro-

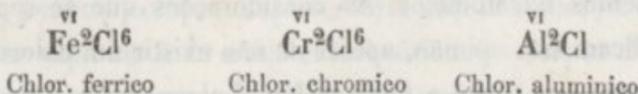
mico e aluminico. O que parece deduzir-se d'aqui é a hexatomicidade do ferro, do chromo e do aluminio. Póde porém admittir-se que o ferro é tetratomico na pyrite FeS^2 : este argumento comtudo não é decisivo só por si, pois que se os dois atomos de enxofre (diatomico) se prendessem formando um par, o ferro deveria considerar-se diatomico na pyrite.

Mas se o ferro é diatomico n'este composto como explicar a sua hexatomicidade no chlorureto ferrico? É necessario pois admittir a tetramocidade; e sendo assim o chlorureto ferrico deve ter uma formula analoga á do hydrureto de ethylo C^2H^6 , isto é, Fe^2Cl^6 . Os dois atomos de ferro tetratomico, perdendo duas das suas atomicidades formam um par hexatomico (ferricum); a pyrite contem um só atomo tetratomico (ferrosum).

Teremos pois



e portanto



Os chloruretos cuivroso e mercurioso contêm sómente dois atomos de chloro $\overset{\text{II}}{\text{Cu}}^2\text{Cl}^2$, $\overset{\text{II}}{\text{Hg}}^2\text{Cl}^2$. São comtudo analogos aos chloruretos citados n'este ponto,—que o pri-

meiro possui dois átomos de cobre diatômico formando um par também diatômico (cuirosom), e o segundo dois de mercúrio formando outro par (mercuriosom).

A theoria da atomicidade dos elementos, a qual temos exposto, abrange um extenso campo. Explorando a chimica inteira explica as suas leis fundamentaes, dá uma idéa da estructura molecular dos corpos e fornece um meio simples para a sua classificação fundando-a realmente no estudo e conhecimento das suas funções químicas. Como tal deve ser considerada optima, e dominando todas as outras theorias químicas. Tendo já prestado grandes serviços, antolha-se prospera e fecunda em resultados futuros. Nós vimos que ella pôde prestar-se a explicar com uma clareza surprehendente alguns factos de isomeria, que sempre foram tão obscuros e controversos. Se as boas theorias podem abrir o campo ás descobertas, facilitando as previsões e ampliando os resultados conhecidos, a theoria da atomicidade contém por ventura em seu seio o germen de muitos progressos, cuja luz ha de ser feita pelos esforçados e perseverantes lidadores da sciencia moderna.

Não querendo antecipar idéas diremos sómente, que a theoria dos typos, essa obra maravilhosa de Gerhardt e de Williamson, a qual tantos serviços prestou á sciencia, cedeu o passo a esta theoria que refundiu a chimica, estampando-a em novo quadro. E um dia porventura virá em que á theoria da atomicidade toque também a sua vez. É a condição das hypotheses scientificas: são destinadas a

servir a causa do progresso, mas o progresso exige que ellas passem, porque o seu alcance nunca póde ser illimitado. Porém, quando ellas têm um character de perfectibilidade na epocha em que apparecem, a sua existencia deixa um vestigio indelevel nas paginas do livro da sciencia. Em verdade podemos dizer isto já da theoria dos typos.

Veja-se agora a que distancia estão as idéas actuaes d'aquellas que, ainda não vai muito tempo, eram enunciadas por um sabio professor e elegante escriptor nosso (1), quando diz no remate d'uma obra classica:— «é certo «que esta hypothese (a hypothese da affinidade) não póde «dar a razão das sympathias que se patenteam entre certas «substancias, e das antipathias entre outras, do amor celebrado por nupcias entre umas, e do odio manifestado «por uma repulsa entre outras»; e mais adiante (2) «pois «que tão graves objecções se podem fazer, como temos «viste, a todas as theorias electro-chimicas, devemos concluir, que estamos ainda muito longe de possuir uma «theoria chimica, verdadeiramente racional e philosophica.»

(1) Sr. Dr. Simões de Carvalho, Lições de Phil. Ch., pag. 269.

(2) Loc. cit. pag. 286.

II

Radicaes compostos; substituições; atomicidade dos radicaes

Nas paginas que deixámos escriptas por vezes empregámos as expressões «molecula incompleta» e «molecula não saturada», e por vezes ainda arriscámos a palavra *radical*. É uma idéa nova que precisa ser esclarecida: é um termo que pede uma definição clara.

A palavra *radical* data de Lavoisier. Os compostos organicos ternarios ou quaternarios eram, na opinião do grande chimico, formados pela reunião de radicaes binarios ou ternarios com o oxygeno. D'esta fórma o oxygeno desempenhava n'estes corpos as mesmas funcções que nos acidos e oxydos mineraes. Os *radicaes compostos*, assim chamados por antithese com os radicaes simples da chimica mineral, taes como o metal ou o metalloide dos oxydos e dos acidos, eram pois grupos hydro-carbonados ou compostos de carbono, hydrogeno e azote, differindo entre si nas proporções dos elementos que os constituíam (1).

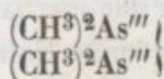
(1) Lavoisier, *Traité de Chimie*, t. 1.º, pag. 197.

O seu character essencial consistia em serem semelhantes aos elementos nas suas funcções chemicas.

Esta idéa, se não era justa, revelava a tendencia para a unificação das duas chemicas. O grande espirito de Lavoisier comprehendia bem que as leis e forças que presidem á formação dos compostos organicos não podem ser differentes das que regem as substancias mineraes.

Todavia os radicaes compostos não passavam de corpos hypotheticos. Nem um só foi conhecido por Lavoisier no estado de liberdade. A sua idéa fôra uma previsão, nada mais.

A descoberta de cyanogeno CAz feita por Gay-Lussac e a do cacodylo



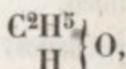
por Bunsen deram vulto á concepção de Lavoisier. O cacodylo, diz Wurtz (1), realisa tão plenamente como o cyanogeno a idéa d'um radical composto. Não sómente passa intacto de uma combinação para outra, não sómente se presta ás duplas decomposições, mas possui os attributos mais importantes dos corpos simples: *é isolavel e pôde entrar em combinação directa com outros elementos*. Eis a definição primitiva de radical composto.

O oxydo de carbono (carbonylo) e o acido sulphuroso

(1) Cours de Phil. chim. fait au Collège de France, 4.^{me} leçon.

Esta reacção auctorisa a considerar o sal ammoniaco como um chlorureto de ammonio. Com effeito os saes ammonicaes têm funcções inteiramente analogas ás dos saes alcalinos não só nas suas reacções, mas nas fórmias crystallinas.

Berzelio por analogia admittiu no alcool C^2H^6O a existencia d'um radical ethylo C^2H^5 . As reacções do alcool mostram que n'elle um atomo de hydrogeno é mais facilmente deslocado do que os outros: é o que exprime a formula

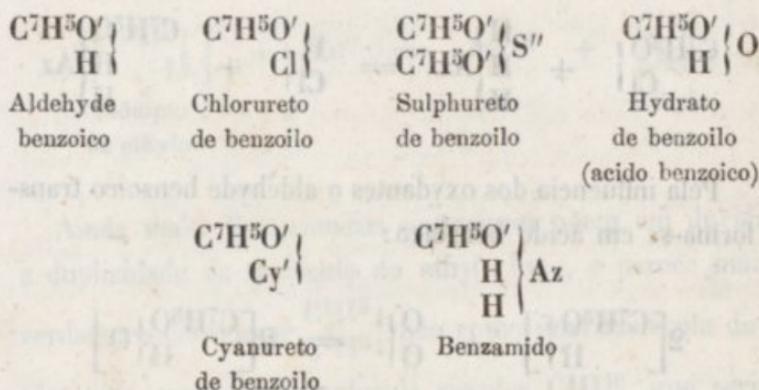


na qual o oxygeno liga o radical e o atomo de hydrogeno, chamado typico. Os corpos em que figuram o ethylo e o ammonio formam duas series parallelas:

Ethylo.....	C^2H^5	Ammonio	AzH^4
Ether chlorhy.(chlor. d'ethylo).....	$C^2H^5 \left\{ \begin{array}{l} \\ Cl \end{array} \right.$	Chlorureto de ammonio	$AzH^4 \left\{ \begin{array}{l} \\ Cl \end{array} \right.$
Ether (oxydo d'ethylo).....	$C^2H^5 \left\{ \begin{array}{l} \\ O \end{array} \right.$	Oxydo de ammonio	$AzH^4 \left\{ \begin{array}{l} \\ O \end{array} \right.$
Alcool (hydrat. de ethylo).....	$C^2H^5 \left\{ \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right.$	Hydrato de ammonio.....	$AzH^4 \left\{ \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right.$
Ether acetico (acetato de ethylo) ..	$C^2H^3O \left\{ \begin{array}{l} \\ O \end{array} \right.$	Acetato de ammonio	$C^2H^3O \left\{ \begin{array}{l} \\ O \end{array} \right.$
Acido sulphovinic (sulphato acido de ethylo)	$SO^2 \left\{ \begin{array}{l} \\ O^2 \end{array} \right.$	Sulphato de ammonio	$SO^2 \left\{ \begin{array}{l} \\ O^2 \end{array} \right.$

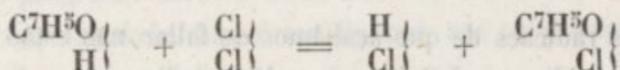
Wöhler e Liebig consideraram a essencia das amendoas amargas (aldehyde benzoico) como o hydrureto d'um ra-

dical — o benzoilo C^7H^5O . Este radical existe nos compostos seguintes :

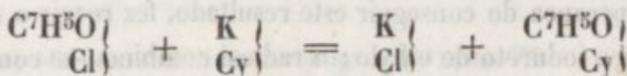


Os chimicos assim o pensaram, porque as reacções de estes corpos não permitem que se faça outra idéa da sua constituição.

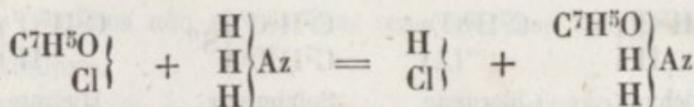
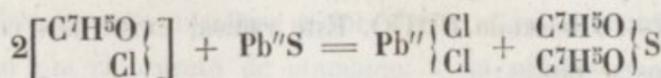
De feito pela acção do chloro sobre o aldehyde benzoico obtem-se o chlorureto :



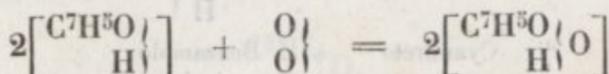
Fazendo reagir sobre este chlorureto o cyanureto de potassio, o sulphureto de chumbo ou o ammoniaco, obtem-se correspondentemente o cyanureto de benzoilo, o sulphureto de benzoilo e o benzamido :



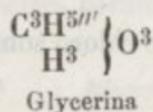
..



Pela influencia dos oxydantes o aldehyde benzoico transforma-se em acido benzoico :

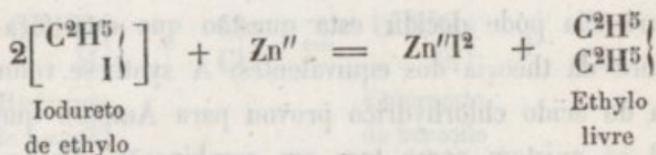


As reacções da glycerina, emfim, mostram que devemos consideral-a como um hydrato do radical glycerylo, que é triatomico :



Os radicaes de que acabâmos de fallar não estão comprehendidos na definição que démos. Se o cyanogeno, o cacodylo, o sulphurylo e o carbonylo existem no estado de liberdade; o ammonio, o ethylo, o benzoilo, o glycerilo e outros, que podiamos citar, não são isolaveis. Durante algum tempo os chimicos diligenciaram isolar estes radicaes, mas todos os seus esforços foram baldados. Frankland, na esperança de conseguir este resultado, fez reagir o zinco sobre o iodureto de ethylo : o radical combinou-se comsigo

mesmo formando uma molecula dupla, mas recusou-se a existir independente :



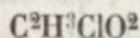
Ainda mais. Experiencias posteriores põem em duvida a duplicidade da molecula do ethylo livre, e parece mais verdadeiro considerar $\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \left\{ \right.$ não como uma molecula dupla, mas como uma molecula simples C^4H^{10} , que seria sómente um isomero physico do hydrocarbureto correspondente da serie C^nH^{2n} . O methylo livre $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} \left\{ \right.$ seria egualmente um isomero physico do hydrureto de ethylo (1).

Não se deve entender porém que estes radicaes constituem uma excepção: ao contrario ha aqui um verdadeiro progresso na idéa de radical. A condição de existirem em liberdade, taes como figuram nas combinações, é superflua na sua definição.

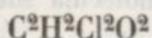
Na verdade, se H no acido acetico $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ equivale a Cl no acido chlorhydrico HCl, só se póde d'esta equivalencia concluir que o chloro e o hydrogeno se combinam nas proporções de H e Cl para formarem o acido chlorhydrico. Mas resta saber: 1.º—H ou Cl existem como taes

(1) Naquet, Principes de chimie, t. 2.º, pag. 76.

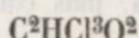
no estado livre, de fórma que a sua combinação se faça por uma addição directa? 2.º — Cl poderá substituir H quando um e outro façam parte de compostos diferentes? Só a experiencia póde decidir esta questão que está fóra do alcance da theoria dos equivalentes. A synthese volumetrica do acido chlorhydrico provou para Ampère que H e Cl só existem como taes em combinação. Os trabalhos memoraveis de Dumas demonstraram que o chloro póde *substituir* atomo por atomo o hydrogeno do acido acetico, dando logar a tres compostos novos:



Acido mono-
chloracetico



Acido bichlor-
acetico

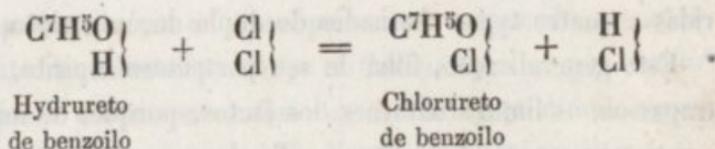


Acido trichlor-
acetico

Portanto *valor de combinação* equivale rigorosamente a *valor de substituição*: isto não se sabia antes de 1834. Sendo assim, para que H e Cl funcionem como dois radicaes monoatomicos, basta que elles possam passar por substituição d'uns compostos para outros. A sua existencia não é por isso menos real do que se podessem isolar-se.

Gerhardt assim considerou os radicaes, e foi elle o primeiro que, insistindo sobre esta idéa, a fixou definitivamente. Dizia o illustre chimico na sua linguagem energica, propria d'um verdadeiro reformador: o chlorureto de benzoilo não é o chlorureto d'um radical, mas sim o hydrureto de benzoilo, no qual H se acha substituido por

Cl; e exprimia o seu pensamento pela equação seguinte por elle chamada de dupla decomposição :



As moleculas $\begin{array}{c} \text{C}^7\text{H}^5\text{O} \\ \text{H} \end{array}$ e $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$ decompõem-se: Cl e H unem-se pela sua afinidade para constituir o acido chlorhydrico, e $\begin{array}{c} \text{C}^7\text{H}^5\text{O} \\ \text{H} \end{array}$ com Cl, que são os *restos* ou *residuos* que ficaram d'aquella dupla decomposição, combinam-se egualmente dando logar ao chlorureto de benzoilo. Mas isto não é negar a idéa de radical, por elle chamado *resto* ou *residuo* molecular, como á primeira vista talvez pareça: é interpretar fielmente a reacção, desvanecendo o antigo prejuizo de que o radical é um corpo essencialmente isolavel.

Consequentemente é radical—todo o atomo ou grupo de atomos, susceptivel ou de se transportar d'um composto para outro por dupla decomposição, ou de existir no estado de liberdade e de entrar directamente em combinação. Quando o radical é constituido por um só atomo, chama-se—radical simples; quando é formado por muitos atomos toma o nome de—radical composto.

Substituições—Gerhardt, impressionado pela generalidade das reacções que acabâmos de mencionar, enunciou o seguinte principio: em chimica todas as reacções se ef-

fectuam por dupla decomposição. As suas formulas, destinadas a exprimir este facto, que era a synthese de todas as metamorphoses dos corpos, no seu pensar, foram referidas a quatro typos chamados de dupla decomposição.

• Esta generalisação, filha do seu portentoso espirito, ultrapassou os limites naturaes dos factos, porque, de feito, existem excepções hoje bem verificadas.

Todas as reacções da chimica se pódem classificar n'algum dos quatro grupos seguintes:

1.º Formação de combinações por addição de atomos ou de moleculas;

2.º Desdobramento de moleculas complexas em elementos mais simples;

3.º Substituição por meio de dupla decomposição de certos elementos d'um composto por outros.

4.º Substituição sem dupla decomposição d'um elemento d'um composto por outro.

A descoberta das substituições (metalepsia de Dumas) exerceu sobre a chimica uma influencia profunda.

Até 1834 o systema dualistico, abonado por muitos factos embora illusorios ou sem a importancia que se lhes dava, escudado pela theoria electro-chimica, e sustentado pelo grande talento e incontestavel auctoridade de Berzelio, reinou sem contestação na sciencia. Berzelio, acceitando a theoria dos radicaes, introduziu por via d'ella o systema dualistico na chimica organica. A demonstração d'esta verdade, que hoje pertence á historia-da sciencia, arrastar-nos-hia fóra do quadro d'este trabalho. O dualismo, po-

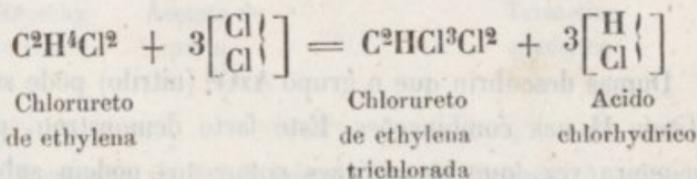
rêm, era um systema incompleto, que não abrangia todas as metamorphoses dos corpos, e estava até muito longe de abranger a maioria. Com effeito o systema dualistico comprehendia só as duas primeiras ordens de reacções apontadas. N'este ponto já a theoria typica, que seguiu de perto o systema unitario de Gerhardt, é d'uma superioridade incomparavel, e realisou um progresso immenso.

Occupêmo-nos pois das substituições.

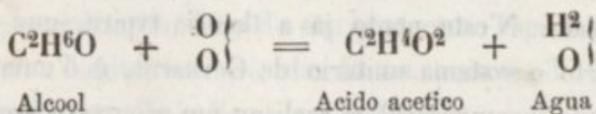
α) — As substituições que se effectuam por via de dupla decomposição operam-se: 1.º entre radicaes simples, 2.º entre um radical simples e um radical composto, 3.º entre dois radicaes compostos.

1.º — As provas, que apresentámos n'outro logar, da duplicidade da molecula do chloro e d'outros elementos monoatomicos, mostram que as substituições effectuadas pela acção directa do chloro, bromo, iodo etc., devem ser consideradas como duplas decomposições. Só uma ou mais moleculas do chloro $n \left[\begin{array}{c} \text{Cl} \{ \\ \text{Cl} \} \end{array} \right]$ podem entrar em reacção; Cl funciona como um radical monoatomico. É evidente pois que quando o chloro substitue o hydrogeno, ha de formar-se acido chlorhydrico.

Exemplo:

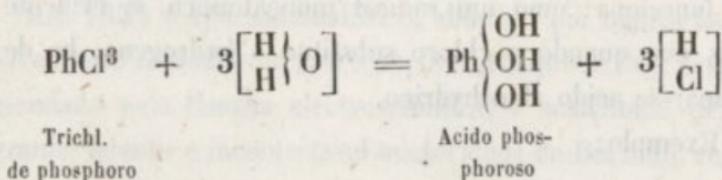


A oxydação do alcool faz-se tambem por uma dupla decomposição:



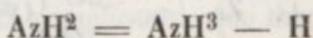
Se Cl substitue H atomo por atomo, este exemplo demonstra que O substituindo H², equivale a H²: é diatomico.

2.º — Se á agua $\begin{array}{c} \text{H} \\ \{ \\ \text{H} \end{array} \text{O}$ se subtrahir um atomo de hydrogeno, o residuo HO (oxhydrilo) funciona como um radical monoatomico, e póde substituir Cl. É o que succede na formação do acido phosphoroso pela acção da agua sobre o trichlorureto de phosphoro:

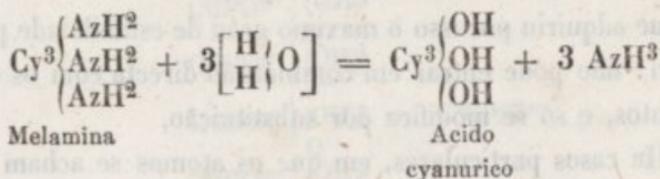
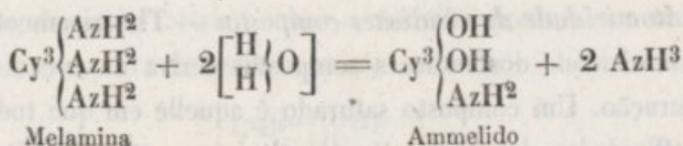
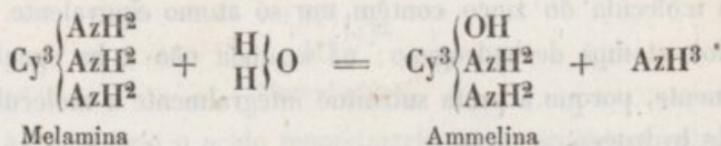


Dumas descobriu que o grupó AzO² (nitrilo) póde substituir H nas combinações. Este facto demonstrou, pela primeira vez, que os radicaes compostos podem substi-

cyanamido $\text{Cy} \left\{ \begin{array}{l} \text{Cy} \\ \text{Cy} \end{array} \right\} \text{Az}$, embora não seja conhecido. Ao tricya-
namido corresponde um polímero $\text{Cy}^3 \left\{ \begin{array}{l} \text{AzH}^2 \\ \text{AzH}^2 \\ \text{AzH}^2 \end{array} \right\}$. Cada um
dos resíduos

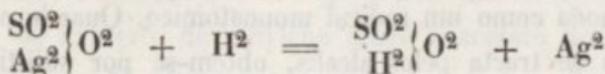
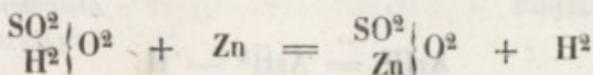


funciona como um radical monoatômico. Quando aquelle
corpo se tracta pelos alcalis, obtem-se por substituição
gradual de AzH^2 a HO a ammelina, o ammelido e o acido
cyanurico :



Os resíduos AzH^2 (amidogeno) e HO são pois de facto
radicaes compostos monoatômicos.

3) — Resta-nos mostrar que existem casos em que se effectua uma substituição simples, isto é, sem que haja dupla decomposição. É o que succede na preparação do hydrogeno pelo methodo ordinario e na decomposição do sulphato de prata pelo hydrogeno:



Na primeira reacção não ha dupla decomposição, porque a molecula do zinco contém um só atomo equivalente a dois atomos de hydrogeno; na segunda não a ha igualmente, porque a prata substitue integralmente a molecula de hydrogeno.

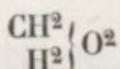
Atomicidade dos radicaes compostos — Theoricamente, a atômicidade dos radicaes compostos deriva da noção de saturação. Um composto saturado é aquelle em que todas as affinidades dos elementos constituintes estão satisfeitas, e que adquiriu por isso o maximo gráu de estabilidade possível: não póde entrar em combinação directa com os elementos, e só se modifica por substituição.

Ha casos particulares, em que os atomos se acham em equilibrio sem que o corpo formado seja saturado: sirva de prova o já citado exemplo da ethylena. A theoria da atômicidade dá a razão d'esta exceção; todavia não basta, por

si só, para explicar em todos os casos a estabilidade das moléculas. As leis que regulam esta estabilidade são ainda mal conhecidas; mas podemos apontar em geral as seguintes condições, que influem na maioria dos casos:

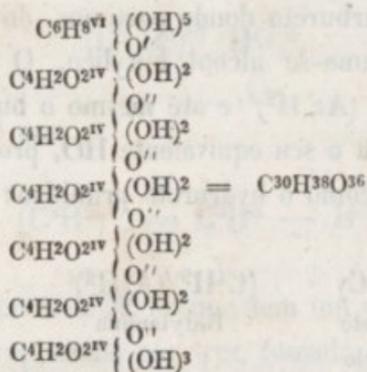
- 1.^a a afinidade reciproca dos elementos que reagem;
- 2.^a a sua atomicidade;
- 3.^a a complicação molecular do composto resultante.

Os limites d'esta complicação, que theoreticamente pôde ser indefinida em virtude da propriedade de que gozam os elementos polyatomicos, variam muito. O methyl-glycol, por exemplo, é dotado d'uma instabilidade que lhe não permite existir no estado de liberdade, e comtudo a sua molecula só devia conter sete atomos:

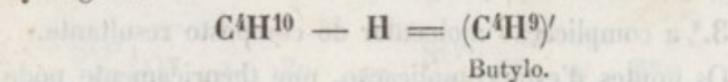


Methyl-glycol

Ao contrario o acido mannitartrico, que se obtem pela acção do acido tartrico sobre a mannite, possui uma molecula composta de cento e quatro atomos:

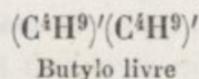
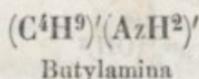
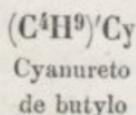


A serie do gaz dos pantanos constitue, como temos dicto, a serie homologa dos hydrocarburetos saturados, a qual tem por formula geral C^nH^{2n+2} . O quarto termo d'esta serie, a partir d'aquelle gaz, é o hydrureto de butylo C^4H^{10} . Supponhâmos que a este corpo se subtrahе um atomo de hydrogeno,

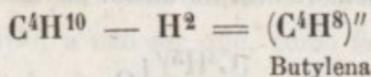


o resto $(C^4H^9)'$ funciona como um radical monoatomico: pôde unir-se directamente com o bromo ou seus congeneres, como se observa no bromureto de butylo C^4H^9Br . A nomenclatura dos dictos hydrocarburetos funda-se n'esta acção realisada sobre elles pelos metalloides da primeira familia.

Tractando este bromureto pelo acetato de prata e saponificando o producto pela potassa, consegue-se a substituição do atomo de bromo por um oxhydrilo OH, que tem uma atomicidade equivalente á do bromo. O corpo obtido por este processo é o alcool monoatomico, correspondente ao hydrocarbureto donde partimos, do qual deriva o seu nome: chama-se alcool butylico. O cyanogeno Cy' , o amidogeno $(AzH^2)'$ e até mesmo o butylo podem substituir Br, ou o seu equivalente HO, produzindo compostos saturados como o hydrureto primitivo:



Tiremos H^2 ao hydrocarbureto citado,

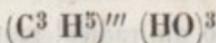


o resto $(C^4H^8)''$ é um radical diatomico. Como tal funciona nos seguintes corpos:

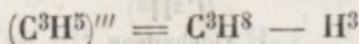
$(C^4H^8)''Br^2$	Bromureto de butylena
$(C^4H^8)''(HO)^2$	Butyl-glycol
$(C^4H^8)''(AzH^2)^2$	Butylena-diamina

Por onde se vê que, para restabelecer a saturação, devem ser substituidos os dois atomos de hydrogeno subtraídos pelos grupos equivalentes Br^2 , $(HO)^2$, $(AzH^2)^2$.

A glycerina deriva do hydrureto de propyllo pela substituição de $3H$ a $3HO$. A sua formula é portanto

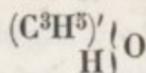


D'ella se vê que



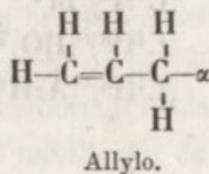
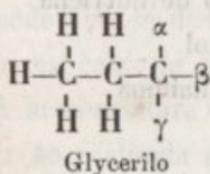
é um radical triatomico, porque tem um valor de combinação que se representa por tres, tomado o do hydrogeno

por unidade. Este radical denomina-se glycerylo ou allylo, porque é tambem radical do alcool allylico

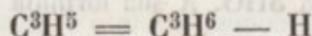


N'este alcool o radical C^3H^5 funciona como monoatomico; por conseguinte o alcool não é saturado.

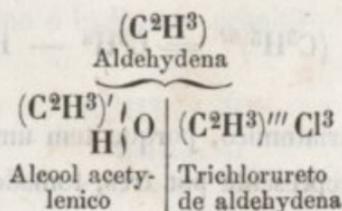
A atomicidade do carbono presta-se á explicação d'esta variação na atomicidade de radical:



O allylo póde ser considerado como derivando da amylena C^3H^6 pela subtracção d'um atomo de hydrogeno. A amylena, embora não seja um hydrocarbureto saturado, existe no estado de liberdade. Por isso o resto

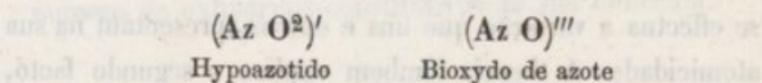


póde funcionar como um radical monoatomico. Os homologos do allylo possuem a mesma propriedade, como se observa na aldehydena:



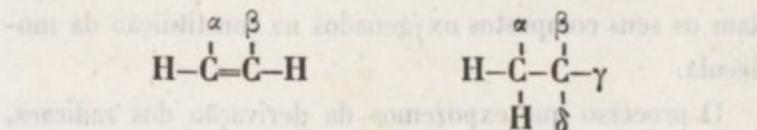
Estes radicaes, e todos os de atomicidade impar, não existem no estado livre sem dobrar a sua molecula, como succede ao ethylo, a não ser que, como fica dicto, sejam elles isomeros physicos dos hydrocarburetos da mesma composição.

O hypoazotido e o bioxydo de azote fazem excepção porque as suas moleculas são simples:



Os radicaes de atomicidade par existem no estado livre. Mas existem como moleculas incompletas, ou são identicos com os hydrocarburetos correspondentes não saturados? Considerâmos mais provavel a segunda hypothese.

A variação da atomicidade dá-se tambem nos radicaes de atomicidade par: a acetylena de Berthelot C^2H^2 parece combinar-se ora com dois, ora com quatro atomos de bromo (Reboul). No primeiro caso funciona como um radical diatomico, e no segundo como tetratomico. As formulas seguintes mostram que ainda n'este caso a theoria da atomicidade dá uma razão do facto:



A divisão dos radicaes compostos em radicaes de ato-

micidade par e de atomicidade impar funda-se portanto nos seguintes factos :

1.º Que uns nunca funcionam com a atomicidade dos outros;

2.º Que os primeiros podem existir no estado de liberdade como moleculas simples, e os segundos não.

As formulas que apresentámos do allylo ou glycerylo e da acetylena explicam o primeiro facto, mostrando como se effectua a variação que uns e outros apresentam na sua atomicidade. A theoria tambem explica o segundo facto, fazendo ver como as radicaes de atomicidade par podem adquirir um estado de equilibrio, de maneira que na sua molecula não haja atomicidades livres; enquanto que os de atomicidade impar, por não o poderem fazer, precisam dobrar a sua molecula. Eis o motivo por que pensámos que os radicaes de atomicidade par são identicos com os hydrocarburetos da mesma composição.

As excepções que apresentam o hypoazotido e o bioxydo de azote devem attribuir-se a este corpo. O azote e o phosphoro funcionam normalmente como triatomicos ou pentatomicos; mas o azote funciona tambem como diatomico no bioxydo, o que é inteiramente anormal. Esta anomalia parece pois achar-se ligada com as que apresentam os seus compostos oxygenados na constituição da molecula.

O processo que expozemos da derivação dos radicaes, applica-se a todos os compostos saturados. D'um modo geral, a atomicidade d'um radical composto é igual ao

numero de atomos de hydrogeno, que foram subtraídos do composto saturado correspondente para obter o mesmo radical, ou inversamente, ao numero de atomos de hydrogeno, que é preciso junctar-lhe para perfazer a sua saturação.

Não se deve confundir a atomicidade dos radicaes com a atomicidade dos acidos e dos alcooes: estes corpos, apesar de saturados, têm uma atomicidade representada pelo numero de oxhydrilos constitutivos da sua molecula.

número de personas de diferentes que forman sociedades de
 comercio estables corresponden al país, para el mismo re-
 gión, en consecuencia, no pueden ser menos de cinco
 personas que se reúnan para formar una sociedad.

1825. En los casos en que se reúnan para formar una
 sociedad, se debe contar a nombre de los socios con
 el consentimiento de los socios a los socios, que
 se debe contar. En una sociedad, representada por
 un número de asociados, cualquiera de sus asociados

podrá, en cualquier momento, ser admitido a la sociedad
 por el consentimiento de los socios, que se debe contar
 al número de asociados de la sociedad, que se debe contar
 al número de asociados de la sociedad, que se debe contar
 al número de asociados de la sociedad, que se debe contar
 al número de asociados de la sociedad, que se debe contar
 al número de asociados de la sociedad, que se debe contar

al número de asociados de la sociedad, que se debe contar
 al número de asociados de la sociedad, que se debe contar
 al número de asociados de la sociedad, que se debe contar
 al número de asociados de la sociedad, que se debe contar
 al número de asociados de la sociedad, que se debe contar
 al número de asociados de la sociedad, que se debe contar
 al número de asociados de la sociedad, que se debe contar

al número de asociados de la sociedad, que se debe contar
 al número de asociados de la sociedad, que se debe contar
 al número de asociados de la sociedad, que se debe contar
 al número de asociados de la sociedad, que se debe contar

III

Typos moleculares

A theoria dos typos é um producto da alliança da theoria dos radicaes com a lei das substituições, mas não foi a primeira tentativa feita n'este sentido: devemos citar em primeira linha a theoria dos nucleos de Laurent. Embora em pouco contribuisse para os progressos da chimica, deve ser pelo menos mencionada em homenagem ao nome do seu auctor — um dos principaes adeptos da eschola, que havia de lançar por terra o dualismo.

A concepção de Laurent, posto que grandiosa, foi um esforço prematuro. Em mais d'um ponto apresenta ella analogias com a theoria dos typos; mas novas descobertas lhe deram uma forma nova, a qual lhe permittiu mais amplos desenvolvimentos. Laurent considerava as moleculas dos corpos organicos como nucleos, ou combinações d'estes nucleos com outras substancias. Os nucleos são formados d'um numero determinado d'atomos de carbono, em volta dos quaes se reúnem novos elementos n'uma ordem invariavel. O numero d'atomos de carbono acham-se

em cada nucleo n'uma relação muito simples com o dos outros atomos.

De duas especies são os nucleos ou radicaes: fundamentaes e derivados. Os primeiros são constituídos por carbono e hydrogeno. Os segundos resultam da substituição do hydrogeno dos primeiros pelo chloro, bromo, iodo, oxygeno, azote, ou corpos compostos que façam as vezes de radicaes.

Como esta doutrina tem hoje unicamente uma importancia historica, citâmos sem mais desenvolvimentos as proprias palavras de Laurent, expostas na sua dissertação inaugural sustentada perante a Faculdade de sciencias de Paris em 1837. Laurent serve-se d'uma comparação muito ingenhosa para tornar clara a sua idéa.

«Imagine-se, diz elle, um prisma recto de 16 faces, «tendo portanto cada uma das suas bases 16 angulos «solidos e 16 arestas. Colloquêmos em cada angulo uma «molecula (um atomo) de carbono, e no meio de cada «aresta das bases outra molecula (um atomo) de hydro- «geno: este prisma representa o radical fundamental « $C^{32}H^{32}$. Pondo sobre cada base uma molecula d'agua, «obtemos uma especie de prisma bipyramidado: a for- «mula do novo corpo é, $C^{32}H^{32} + 2H^2O$.

«Por meio de certas reacções poder-se-ha, como em «crystallographia clivar este cristal, isto é, tirar-lhe as py- «ramides, ou a sua agua, para o reconduzir á fórma primi- «tiva ou fundamental.

«Ponha-se em presença do radical fundamental o oxygeno

«ou o chloro; como este tem muita affinidade para o hydro-
 «geno, rouba-lhe um atomo: o prisma, privado d'uma aresta,
 «destruir-se-hia se não se pozesse no seu logar uma aresta
 «equivalente, já de oxygeno, já de chloro, de azote etc. Fica
 «assim um prisma de 16 faces (radical derivado), no qual o
 «numero dos angulos solidos (atomos de carbonio) está para
 «o das arestas (atomos de chloro e hydrogeno), na razão de
 «32 : 32.»

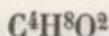
O typo portanto não é alterado. Esta idéa é importante pelos meios que fornece para a classificação dos corpos organicos, reunindo-os em series caracterisadas pelo seu radical fundamental, ou um dos seus derivados. Os corpos não são constituídos, como pensavam Berzelio e seus discipulos, pela união de dois grupos simples ou compostos, mas consideram-se como um todo unico semelhante a um cristal. Dumas comparava-os a systemas planetarios, nos quaes os atomos se acham ligados pela affinidade.

Esta concepção é exacta e permaneceu na sciencia: a dos nucleos passou. Laurent comprehendia na familia da ethylena, além d'este corpo, que é o radical fundamental, o chlorureto e o bromureto de ethylena, o aldehyde e o acido acetico. Ora no acido acetico, por exemplo, a experiencia não demonstra a existencia do radical C^2H^4 .

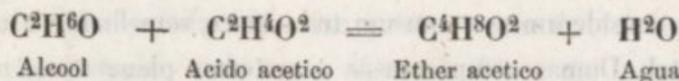
O systema unitario pois substituiu o dualismo (1). Na sua

(1) Sobre o dualismo vejam-se as Noções de Phil. Ch. do sr. J. de Saldanha d'Oliveira e Sousa, pag. 39 e seguintes; e para mais amplos desenvolvimentos as Lições de Phil. Ch. do sr. Dr. Simões de Carvalho, Lições 8, 9, 25 e 26.

accepção restricta o systema unitario, representando os corpos por formulas chamadas empiricas, que nada indicavam sobre a disposição dos atomos na molecula, era insufficiente para indicar os laços de parentesco entre os corpos e distinguir muitos outros, taes como o ether acetico, o ether methyl-propionico, o ether propyl-formico e o acido butyrico, que todos têm por formula



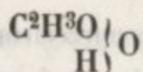
Gerhardt appellava para as equações geradoras a fim de defender este systema, como se mostra na seguinte relativa á formação do ether:



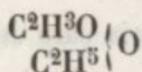
Entendia que o arranjo dos atomos na molecula não podia ser revelado pela experiencia nem pelo raciocinio; que os corpos se não podiam definir pela sua constituição; e que só se podiam classificar pelas suas funcções e pelas suas metamorphoses (1).

Mas é facil de ver que aquellas equações estão muito longe de representar as differenças entre os corpos indicados, com a clareza que se observa nas seguintes formulas typicas:

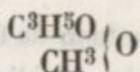
(1) Wurtz, Histoire des doctrines chimiques, pag. XLVI.



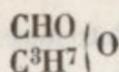
Acido acetico



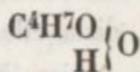
Ether acetico

(Acetato
de ethylo)

Ether methyl-

propionico
(propionato
de methylo)

Ether propyl-

formico
(formiato
de propylo)

Acido butyrico

Estas formulas exprimem reacções, e é nos factos que ellas têm a sua origem, e a sua razão de ser.

Gerhardt pois, comprehendendo o valor d'esta verdade, acabou por tornar-se o maior propugnador da theoria dos typos. Ora esta theoria, como vamos ver, é ainda pouco poderosa para resolver o problema da constituição dos corpos, e esta é a razão por que Wurtz, respondendo a muitas objecções que foram feitas especialmente por Kolbe, diz que ella renunciou á explicação d'aquella constituição (1). A theoria dos typos deve hoje ser considerada como um optimo meio para formular as reacções, e como um poderoso auxilio para o estudo da chimica.

O systema unitario, na sua accepção mais lata, ainda é na actualidade a feição dominante da chimica. Baseado na theoria da atomicidade faz mais que a theoria dos typos — tenta a explicação da constituição molecular dos corpos. É por que a idéa de atomicidade, sendo a base da idéa ty-pica, é mais geral e mais profunda do que ella.

(1) Wurtz, Histoire des doctrines chimiques, pag. LIX.

Entremos no estudo da theoria para depois apreciarmos melhor o que deixamos dicto.

A descoberta dos derivados chlorados do acido acetico por substituição do chloro pelo hydrogeno, despertou em Dumas a idéa de typo. O acido monochloracetico, bichloracetico e trichloracetico, dizia elle, pertencem ao mesmo *typo chimico* que o acido acetico. No mesmo typo chimico reunia os corpos que têm um egual numero de atomos agrupados da mesma maneira, e que conservam as suas propriedades fundamentaes. É o que succede nos acidos indicados, que são monobasicos como o acido acetico e soffrem em presença dos reagentes desdobramentos analogos. O chloro desempenha as mesmas funcções que o hydrogeno substituido no acido acetico; e Dumas pensava por isso que as propriedades dos corpos devem ser antes attribuidas ao numero e disposição dos atomos na molecula do que á sua natureza. Quando ao contrario os derivados d'um corpo não conservavam as suas propriedades fundamentaes, dizia-se que esses corpos pertenciam ao mesmo *typo mechanico*. A idéa é de Regnault.

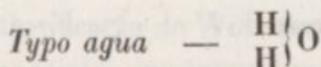
Esta distincção entre typo chimico e typo mechanico é inutil e prejudicial. As propriedades dos corpos, se dependem do numero e disposição dos atomos nas moleculas, estão intimamente ligadas tambem com a natureza dos elementos.

A idéa typica foi modificada, generalisando-se. Os trabalhos de Laurent, de Gerhardt, de Williamson, de Hofmann e de Wurtz, mostraram que a idéa de typo exprime

um systema geral de reacções, independentemente das propriedades, dos caracteres e funcções chímicas dos corpos. De feito, no mesmo typo reuniram-se corpos muito differentes como os ácidos, os oxydos, os saes, etc.; mas a theoria dos typos, reunindo-os, não os confundiu (1).

A idéa primitiva de typo não era susceptível de grande desenvolvimento, porque era preciso admittir tantos typos quantas fossem as combinações primitivas, sem estabelecer entre ellas laço algum de união.

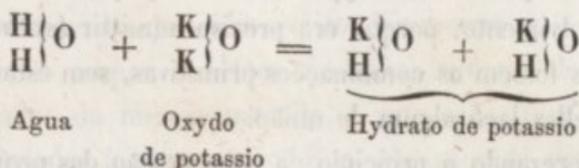
Desprezando o principio da conservação das propriedades no typo, podem referir-se todas as metamorphoses dos corpos a tres typos — o typo agua, o typo hydrogeno e o typo ammoniaco.



Pertencem a este typo todos os corpos que são formados pela combinação do oxygeno, do enxofre, do selenio e tellurio com os radicaes monoatomicos, e alguns dos formados com os radicaes diatomicos. Os hydratos e os oxydos metallicos são comparaveis á agua, na qual o seu hydrogeno é substituído parcial ou totalmente pelos metaes. O hydrato de potassio, por exemplo, é semelhante a uma molecula de agua, na qual um atomo de hydrogeno é substituído por um atomo de potassio; o oxydo do mesmo metal

(1) Sociéte chimique de Paris, 1863, pag. 93.

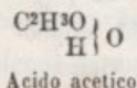
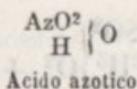
é constituido pela substituição de dois atomos de hydrogeno da agua por dois atomos de potassio. Quando se faz reagir o oxydo de potassio sobre a agua, obtêm-se o hydrato: a seguinte equação interpreta a reacção e dá ao oxydo e ao hydrato as formulas de que acabâmos de fallar:



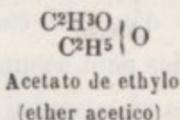
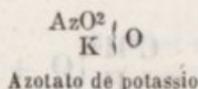
O que dizemos do potassio é applicavel aos outros oxydos e hydratos dos metaes e radicaes monoatomicos de qualquer ordem:

HYDRATOS	OXYDOS
$\begin{array}{c} \text{Na} \{ \text{O} \\ \text{H} \} \end{array}$ Hydrato de sodio	$\begin{array}{c} \text{Na} \{ \text{O} \\ \text{Na} \} \end{array}$ Oxydo de sodio
$\begin{array}{c} \text{Ag} \{ \text{O} \\ \text{H} \} \end{array}$ Hydrato de prata	$\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^5 \{ \text{O} \\ \text{C}^2\text{H}^5 \} \end{array}$ Oxydo de ethylo (ether ethylico)
$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \{ \text{O} \\ \text{H} \} \end{array}$ Hydrato de methylo (alcool methylico)	$\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^5 \{ \text{O} \\ \text{C}^5\text{H}^{11} \} \end{array}$ Oxydo de ethylo e de amylo (ether ethyl-amylico)
$\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^6 \{ \text{O} \\ \text{H} \} \end{array}$ Hydrato de ethylo (alcool ethylico)	$\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \{ \text{O} \\ \text{Na} \} \end{array}$ Acetato de sodio

HYDRATOS



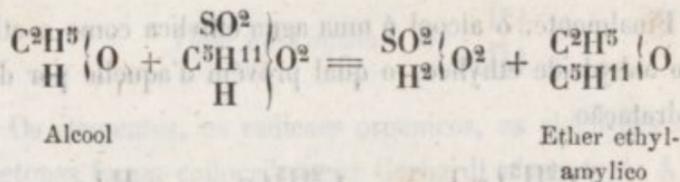
OXYDOS



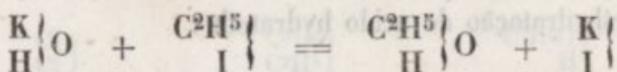
Eis como os oxydos e os hydratos, na accepção restricta da palavra, os acidos, os saes, os alcooes, os ethers propriamente dictos, os ethers compostos e mixtos derivam por substituição do typo agua. São as reacções d'estes diversos corpos que justificam as formulas que lhes são attribuidas. Como prova fallaremos só das formulas do alcool e do ether.

A theoria da etherificação de Williamson, e a sua descoberta dos ethers mixtos, mostraram que o ether é constituido por duas moleculas ethylicas, isto é, que entre o alcool e o ether existem as mesmas relações que entre os acidos e os seus ethers compostos: que, se o alcool deriva da agua pela substituição de C^2H^5 a um atomo de hydrogeno, o ether provem da substituição de C^2H^5 a H no alcool; da mesma fórma que, se o acido acetico deriva de H^2O pela substituição de H por $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}$ (acetylo), o ether acetico deriva do acido pela substituição de H por C^2H^5 .

Mostra a experiencia que quando se prepara o ether pela acção do acido sulphurico sobre o alcool, a mesma quantidade de acido póde etherificar quantidades consideraveis de alcool, formando-se acido sulphovinico. Williamson ex-

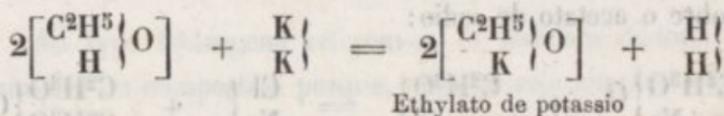


Uma confirmação do que deixámos dicto não é superflua. O alcool forma-se quando se aquece uma solução alcoolica de hydrato de potassio com iodureto de ethylo:

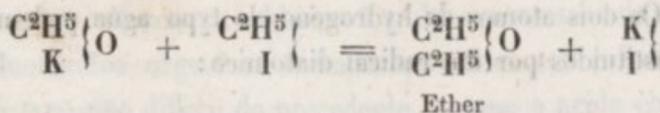


Esta reacção prova que o hydrato de potassio é o alcool no qual o ethylo se acha substituido pelo potassio, e reciprocamente, é uma dupla substituição, d'onde resulta a formação do iodureto de potassio.

Tracte-se agora o alcool pelo potassio: este substitue o seu hydrogeno typico (o que resta da molecula da agua depois de feita a substituição) produzindo o ethylato de potassio,

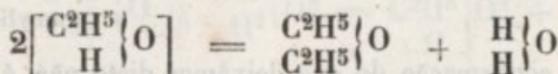


no qual o metal se póde trocar pelo ethylo, por uma substituição identica á que deu lugar á formação do alcool:

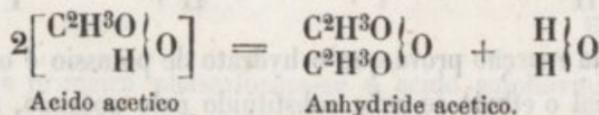


O ether, pois, é realmente formado por duas moleculas ethylicas.

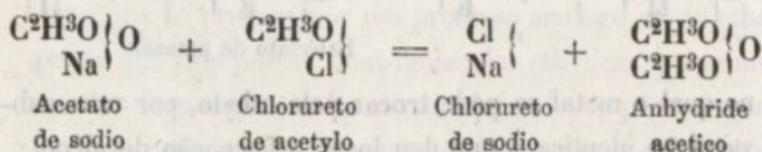
Finalmente, o alcool é uma agua ethylica como o ether é o anhydride ethylico, o qual provém d'aquelle por deshydratação



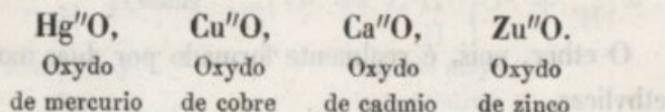
É o mesmo que succede com os anhydrides dos acidos monoatomicos, descobertos por Gerhardt, os quaes provém da deshydratação do acido hydratado:



N'um e n'outro caso a reacção exige duas moleculas d'alcool ou d'acido, porque a agua não existe toda formada n'uma molecula. Os anhydrides acidos referem-se, portanto, tambem ao typo agua. Gerhardt preparou o anhydride acetico pela acção do chlorureto de acetylo sobre o acetato de sodio:



Os dois atomos de hydrogeno do typo agua podem ser substituidos por um radical diatomico:



Typo hydrogeno — $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$

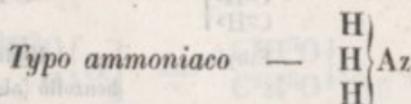
Os elementos, os radicaes organicos, os aldehydes e as acetonas foram collocados por Gerhardt n'este typo. A inspecção da tabella que damos em seguida mostra claramente esta idêa :

ELEMENTOS	RADICAES	ALDEHYDES E ACETONAS
$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$ Chloro	$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}$ Ethylo	$\begin{matrix} C^7H^5O \\ H \end{matrix}$ Hydrureto de benzoilo (aldehyde benzoico)
$\begin{matrix} Ag \\ Ag \end{matrix}$ Prata	C^3H^6' Propylene	$\begin{matrix} C^4H^7O \\ CH^3 \end{matrix}$ Butyrona
Zn'' Zinco	$\begin{matrix} Cy \\ Cy \end{matrix}$ Cyanogeno	$\begin{matrix} C^5H^9O \\ H \end{matrix}$ Valerol (Aldehyde valerico)

Ao typo hydrogeno referem-se os radicaes diatomicos simples ou compostos, porque, embora seja simples a sua molecula, revelam um poder de combinação equivalente aos dois atomos de hydrogeno do typo.

Gerhardt creou um novo typo — o acido chlorhydrico — no qual collocou os chloruretos, bromuretos, ioduretos e fluoruretos organicos e mineraes. Mas, em principio, este typo não differe do precedente, porque o acido chlorhydrico deriva do hydrogeno pela substituição de H por Cl. Eis aqui alguns exemplos:

$\begin{array}{l} \text{I} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
Chlorureto de iodo	Ether chlorhydrico	Chlorureto de acetylo
$\begin{array}{l} \text{K} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{C}^4\text{H}^7\text{O} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
Chlorureto de potassio	Ether methyl- chlorhydrico	Chlorureto de butyrilo
$\begin{array}{l} \text{Ag} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{Cy} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{C}^7\text{H}^5\text{O} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
Chlorureto de prata	Chlorureto de cyanogeno	Chlorureto de benzoilo



Referem-se a este typo todos os corpos que d'elle derivam pela substituição dos radicaes ao seu hydrogeno, taes como os ammoniacos compostos (aminas), os alcalis organicos (alcaloides) e os amidos.

Resumimos o que deixamos dicto sobre os tres typos n'um quadro onde os corpos da mesma constituição se acham collocados n'uma linha horisontal. A importancia d'este quadro consiste especialmente em demonstrar a seguinte proposição,—que as propriedades dos corpos resultam é verdade da disposição dos atomos na molecula, como pensava Dumas, mas resultam tambem, e por egual titulo, da natureza dos elementos. Esta é a razão por que no mesmo typo se encontram corpos possuindo propriedades muito differentes. A theoria dos typos reune-os pois sem os confundir,—approxima-os pela sua constituição atomica, o que é uma cousa differente das propriedades que elles possuem.

EXTREMIDADE ESQUERDA OU POSITIVA	EXTREMIDADE DIREITA OU NEGATIVA
$\begin{array}{c} \text{K} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right. \\ \text{C}^2\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right. \\ \text{C}^2\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right. \\ \dots \end{array}$ <p>Hydrato de potassio Alcool Ether</p>	$\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}_3\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right. \\ \text{C}^2\text{H}_3\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right. \\ \text{C}^2\text{H}_3\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right. \\ \dots \end{array}$ <p>Acido acetico Anhydride acetico</p>
$\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}_5 \\ \text{H} \\ \text{C}^2\text{H}_5 \\ \text{C}^2\text{H}_5 \\ \text{C}^2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \\ \dots \end{array}$ <p>Hydrureto de ethylo Ethylo Ether chlorhydrico</p>	$\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}_3\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right. \\ \text{C}^2\text{H}_3\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right. \\ \text{C}^2\text{H}_3\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right. \\ \text{C}^2\text{H}_3\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right. \\ \text{Cl} \\ \dots \end{array}$ <p>Aldehyde Acetylo Chlorureto de acetylo</p>
$\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}_5 \\ \text{H} \\ \text{C}^2\text{H}_5 \\ \text{C}^2\text{H}_5 \\ \text{C}^2\text{H}_5 \\ \text{C}^2\text{H}_5 \\ \text{C}^2\text{H}_5 \\ \text{C}^2\text{H}_5 \end{array}$ <p>Ethylamina Diethylamina Triethylamina</p>	$\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}_3\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right. \\ \text{C}^2\text{H}_3\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right. \\ \text{C}^2\text{H}_3\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right. \\ \text{C}^2\text{H}_3\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right. \\ \text{C}^2\text{H}_3\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right. \\ \text{C}^2\text{H}_3\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right. \\ \text{C}^2\text{H}_3\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right. \\ \text{C}^2\text{H}_3\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right. \end{array}$ <p>Acetamido Diacetamido</p>
$\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}_5 \\ \text{H} \\ \text{C}^2\text{H}_5 \\ \text{C}^2\text{H}_5 \\ \text{C}^2\text{H}_5 \\ \text{C}^2\text{H}_5 \\ \text{C}^2\text{H}_5 \\ \text{C}^2\text{H}_5 \end{array}$ <p>Acetona</p>	$\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}_3\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right. \\ \text{C}^2\text{H}_3\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right. \\ \text{C}^2\text{H}_3\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right. \\ \text{C}^2\text{H}_3\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right. \\ \text{C}^2\text{H}_3\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right. \\ \text{C}^2\text{H}_3\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right. \\ \text{C}^2\text{H}_3\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right. \\ \text{C}^2\text{H}_3\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right. \end{array}$ <p>Ether acetico</p>

O hydrato de potassio é uma base energica, ao passo que a agua é um corpo neutro. Porque? porque o hydrato contém um atomo de potassio, que é um metal muito electro-positivo. Substitua-se o potassio pelo ethylo: o alcool, conservando o mesmo typo, não pôde manifestar as propriedades basicas da potassa, porque o poder basico do radical não excede o do hydrogeno, e fica sendo um corpo neutro como a agua. Mas se no alcool se substituir H^2 por O, o corpo muda inteiramente de propriedades: de corpo neutro que era, transforma-se n'outro fortemente acido — o acido acetico. Foi o oxygeno, que é um elemento fortemente electro-negativo, que lhe communicou essas propriedades. O ether acetico é um corpo intermedio entre o alcool e o acido acetico, porque contém os radicaes d'um e d'outro.

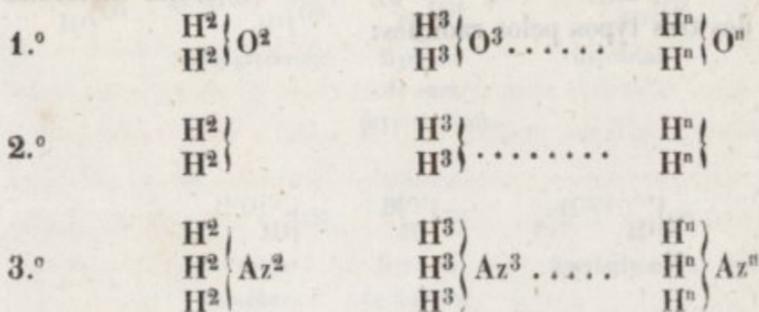
Eis como a natureza dos elementos influe nas propriedades dos corpos. Ora, se elles conservam o mesmo typo, deve comtudo observar-se que ha meio de reconhecer qual o logar que o oxygeno de substituição occupa no acido; e boas razões apoiam a idéa de que o hydrogeno typico do alcool não é expellido, mas que é no radical que se effectua a substituição. Eis ainda como o logar, que os atomos occupam em cada uma das partes constituintes do typo, influe igualmente nas propriedades dos compostos resultantes.

Os compostos pertencentes ao typo ammoniaco, dão-nos uma egual prova d'esta verdade. Se o ammoniaco é uma base energica e com elle os seus derivados — ethylamina, diethylamina etc., — por isso que o radical alcoolico não

pôde alterar-lhe essa propriedade,—o acetamido, ao contrario, é um composto neutro: a radical acido neutralizou as propriedades basicas do typo. Gerhardt emfim descreveu ammoniacos acidos.

A genese dos compostos chimicos está longe de ser explicada só pelos typos que acabâmos de descrever. Ha corpos cuja complicação molecular, devida á accumulção dos radicaes ou dos elementos polyatomicos nas moleculas, exige um typo menos simples que os conhecidos; todavia não ha necessidade de recorrer a typos de origem diversa: tão justa e verdadeira é a escolha da agua, hydrogeno e ammoniaco. Para não excluir da theoria os acidos polybasicos (Williamson) as bases polyacidas (Odling), os alcooes polyatomicos (Wurtz), as polyglycerinas (Dr. Lourenço) e outros compostos condensados, crearam-se os *typos condensados*. Odling introduziu tambem na sciencia os typos mixtos.

Typos condensados.—Chamam-se assim os provenientes de mais d'uma molecula d'agua, de hydrogeno ou de ammoniaco. Exemplo:



Taes como acabâmos de os figurar, estes typos são hypotheticos, porque lhes falta o laço que une as differentes moleculas constitutivas de cada um. Nos corpos todavia que se referem a elles existe este laço:—são os elementos, e os radicaes polyatomicos. Estes radicaes não só têm a propriedade de ligar entre si muitas moleculas de cada um dos typos, mas podem mesmo accumular-se n'uma molecula complexa.

Em geral ou os elementos ou os radicaes polyatomicos podem servir de união tanto a moleculas semelhantes (typos condensados), como a moleculas dissemelhantes (typos mixtos). D'este facto resulta a complicação estrutural de muitos compostos organicos e tambem de outros compostos mineraes, dos quaes vamos dar alguns exemplos. Portanto é realmente exacto que os radicaes são em tudo semelhantes aos elementos, como pensavam Lavoisier e Berzelio, sendo que aquelles não podem, muitas vezes, existir como taes no estado de liberdade. Por isso dizia Gerhardt que distinguia o chloro $\left. \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \right\}$ do radical chloro Cl.

Eis alguns exemplos da reunião de muitas moleculas dos tres typos pelos radicaes:

TIPO	ACIDOS POLYATOMICOS	BASES POLYATOMICAS	ALCOOLES POLYATOMICOS
Aguá condensada	$\left. \begin{matrix} \text{H}^2 \\ \text{H}^2 \end{matrix} \right\} \text{O}^2$	$\left. \begin{matrix} (\text{C}^2\text{H}^2\text{O})'' \\ \text{H}^2 \end{matrix} \right\} \text{O}^2$ Acido glycolico	$\left. \begin{matrix} \text{Ca}'' \\ \text{H}^2 \end{matrix} \right\} \text{O}^2$ Hydrato de cal
	$\left. \begin{matrix} (\text{C}^2\text{O}^2)'' \\ \text{H}^2 \end{matrix} \right\} \text{O}^2$	Acido oxalico	$\left. \begin{matrix} \text{Ba}'' \\ \text{H}^2 \end{matrix} \right\} \text{O}^2$ Hydrato de baryta
	$\left. \begin{matrix} (\text{CO})'' \\ \text{H}^2 \end{matrix} \right\} \text{O}^2$	Acido carbonico (hypothetico)	$\left. \begin{matrix} \text{Cu}'' \\ \text{H}^2 \end{matrix} \right\} \text{O}^2$ Hydrato de cobre
	$\left. \begin{matrix} (\text{SO}^2)'' \\ \text{H}^2 \end{matrix} \right\} \text{O}^2$	Acido sulphurico	$\left. \begin{matrix} \text{Zn}'' \\ \text{H}^2 \end{matrix} \right\} \text{O}^2$ Hydrato de zinc
	$\left. \begin{matrix} \text{H}^3 \\ \text{H}^3 \end{matrix} \right\} \text{O}^3$	$\left. \begin{matrix} (\text{C}^3\text{H}^3\text{O})''' \\ \text{H}^3 \end{matrix} \right\} \text{O}^3$ Acido glycerico	$\left. \begin{matrix} \text{Au}''' \\ \text{H}^3 \end{matrix} \right\} \text{O}^3$ Hydrato de ouro (hypothetico)
	$\left. \begin{matrix} (\text{PO})''' \\ \text{H}^3 \end{matrix} \right\} \text{O}^3$	Acido phosphorico	$\left. \begin{matrix} \text{Bi}''' \\ \text{H}^3 \end{matrix} \right\} \text{O}^3$ Hydrato de bismuth (hypothetico)
			$\left. \begin{matrix} (\text{C}^3\text{H}^5)''' \\ \text{H}^3 \end{matrix} \right\} \text{O}^3$ Glicerina
			$\left. \begin{matrix} (\text{C}^5\text{H}^9)''' \\ \text{H}^3 \end{matrix} \right\} \text{O}^3$ Amyl-glicerina

Hydrogeno condensado	}	$\left. \begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix} \right\} \text{Typo}$	$\left. \begin{matrix} (So^2)'' \\ Cl^2 \end{matrix} \right\} \text{Chlor.}$	$\left. \begin{matrix} (CO)'' \\ Cl^2 \end{matrix} \right\} \text{Chlor.}$	$\left. \begin{matrix} Ca'' \\ Cl^2 \end{matrix} \right\} \text{Chlor.}$	$\left. \begin{matrix} (C^2H^4)'' \\ Cl^2 \end{matrix} \right\} \text{Chlor.}$	de sulphurilo de carbonylo de calcio de ethylena
		$\left. \begin{matrix} H^3 \\ H^3 \end{matrix} \right\} \text{Typo}$	$\left. \begin{matrix} (PhO)''' \\ Cl^3 \end{matrix} \right\} \text{Chlor.}$	$\left. \begin{matrix} Bo''' \\ Cl^3 \end{matrix} \right\} \text{Chlor.}$	$\left. \begin{matrix} Bi''' \\ Cl^3 \end{matrix} \right\} \text{Chlor.}$	$\left. \begin{matrix} (C^3H^5)''' \\ Cl^3 \end{matrix} \right\} \text{Trichlorhydrina}$	de phosphorylo de boro de bismuth

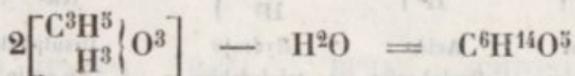
Ammoniaco condensado	}	$\left. \begin{matrix} H^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix} \right\} \text{Typo}$	$\left. \begin{matrix} (CO)'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix} \right\} \text{Az}^2$	$\left. \begin{matrix} (C^2H^4)'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix} \right\} \text{Az}^2$	Uréa Ethylena-diamina
		$\left. \begin{matrix} H^3 \\ H^3 \\ H^3 \end{matrix} \right\} \text{Typo}$	$\left. \begin{matrix} Cy^3 \\ H^3 \\ H^3 \end{matrix} \right\} \text{Az}^3$	$\left. \begin{matrix} (C^6H^3)'' \\ H^3 \\ H^3 \end{matrix} \right\} \text{Az}^3$	Melamina Picramina

A posição dos elementos e radicaes polyatomicos nas formulas indica bem como elles reúnem duas ou tres moléculas do typo, substituindo os átomos de hydrogênio que expulsam. Apresentamos agora as formulas de alguns compostos condensados, dos quaes se deixa ver a accumulacão dos radicaes polyatomicos n'uma só molécula, resultante de muitas outras por eliminacão d'agua.

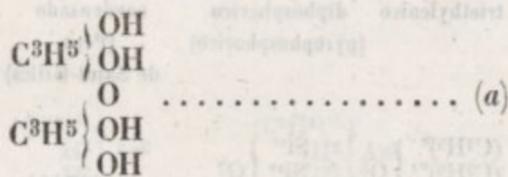
ALCOOES	ACIDOS	HYDRATOS	SAES
$\left. \begin{array}{l} (C^2H^4)^{''} \\ (C^2H^4)^{''} \\ H^2 \end{array} \right\} O_3$	$\left. \begin{array}{l} (SO_2)^{''} \\ (SO_2)^{''} \\ H^2 \end{array} \right\} O_3$	$\left. \begin{array}{l} Pb^{''} \\ Pb^{''} \\ Pb^{''} \\ H^2 \end{array} \right\} O_4$	$\left. \begin{array}{l} (SO_2)^{''} \\ (SO_2)^{''} \\ Na^2 \end{array} \right\} O_3$
Glycol diethylenico	Acido disulphurico	Hydrato triplumbico	Disulphato de sodio
$\left. \begin{array}{l} (C^2H^4)^{''} \\ (C^2H^4)^{''} \\ (C^2H^4)^{''} \\ H^2 \end{array} \right\} O_4$	$\left. \begin{array}{l} (PO)^{'''} \\ (PO)^{'''} \\ H^4 \end{array} \right\} O_5$	$\left. \begin{array}{l} Fe^{2vi} \\ Fe^{2vi} \\ H^2 \end{array} \right\} O_7$	$\left. \begin{array}{l} C^6H^{6vi} \\ C^6H^{6vi} \\ (Pb^{''})_3 \\ H^6 \end{array} \right\} O_{12}$
Glycol triethylenico	Acido diphosphorico (pyrophosphorico)	Anhydride ferrico condensado (Péan de Saint-Gilles)	Glucosato de chumbo
$\left. \begin{array}{l} (C^3H^5)^{'''} \\ (C^3H^5)^{'''} \\ H^4 \end{array} \right\} O_5$	$\left. \begin{array}{l} Si^{iv} \\ Si^{iv} \\ H^6 \end{array} \right\} O_7$	$\left. \begin{array}{l} Si^6 \\ Al^{2vi} \\ 3Gl^2 \end{array} \right\} O_{18}$
Alcool diglycerico (pyroglycerina)	Acido disilicico		Esmeralda
$\left. \begin{array}{l} (C^3H^5)^{'''} \\ (C^3H^5)^{'''} \\ (C^3H^5)^{'''} \\ H^5 \end{array} \right\} O_7$	$\left. \begin{array}{l} Si^{iv} \\ Si^{iv} \\ Si^{iv} \\ H^8 \end{array} \right\} O_{10}$	$\left. \begin{array}{l} Si^6 \\ Al^{2vi} \\ K^2 \end{array} \right\} O_{16}$
Alcool triglycerico	Acido trisilicico		Feldspatho orthose

As formulas precedentes referem-se todas ao typo agua, mais ou menos condensado. A inspecção não mostra isto com sufficiente clareza; mas, recorrendo á geração dos corpos que ellas representam, podêmos verificá-lo.

A pyroglycerina, por exemplo, provém da reunião de duas moléculas de glicerina com perda d'uma molécula d'agua



A molécula de agua eliminada é subtrahida á custa de ambas as moléculas, o que se indica pela seguinte fórmula racional:



Vê-se por tanto que o oxígeno, que ficou de dois oxihídros, um d'uma e outro d'outra molécula, é que reúne as duas moléculas primitivas; e que é o oxígeno ainda o encarregado de ligar todo o hydrogeno typico com os radicaes alcoolicos. É isto que significam em geral as fórmulas typicas, nas quaes o symbolo collocado á direita da chave serve para ligar entre si os elementos que se acham á esquerda. Note-se que, em todas as fórmulas do quadro precedente, se acha realisado um principio, sem o qual ellas seriam falsas,— que a somma das affinidades da esquerda é igual á somma das affinidades da direita da chave. A notação (a) é applicavel aos outros compostos citados, adequando-a ao numero de radicaes que entram em cada um d'elles.

Typos mixtos.— Limitar-nos-hemos a apresentar alguns exemplos de corpos representantes de typos mixtos, isto é, typos resultantes da união de duas ou mais moleculas typicas differentes. O principio, que justifica esta hypothese, porque estes typos em si não têm realidade, é o que presidiu á criação dos typos condensados. São os elementos ou radicaes polyatomicos que ligam entre si as moleculas constituintes do typo.

TYPO	TYPO	TYPO	TYPO
$\left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{Cl} \end{array}$	$\left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{Az} \end{array}$	$\left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{Cl} \\ \text{O} \end{array}$	$\left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{Cl} \\ \text{O} \end{array}$
$\left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{Cl} \end{array}$ Glycol chlor- hydrico	$\left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{Az} \end{array}$ Acido oxamico	$\left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{Cl} \\ \text{O} \end{array}$ Monochlor- hydrica	$\left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Cl}^2 \\ \text{O} \end{array}$ Dichlorhydrica
$\left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{Cl} \end{array}$ Epichlorhydrica (Berthelot)	$\left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{Az} \end{array}$ Urethana	$\left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{Cl} \\ \text{O} \end{array}$ Monochlor- acetina	$\left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Cl}^2 \\ \text{O} \end{array}$ Dichlorhydrica diethylenica

Tipos diferentes de átomos e moléculas representados
 exemplos de corpos representados de diferentes maneiras
 tipos resultantes da união de duas ou mais moléculas
 tipos diferentes. O princípio que justifica esta diferenciação
 porque estes tipos em si não têm realidade, e o que pre-
 sidia à criação dos tipos combinados. São os elementos
 ou radiações existentes que ligam entre si os átomos
 constituindo os tipos, e não os átomos em si mesmos.



Tipos diferentes de átomos e moléculas representados
 exemplos de corpos representados de diferentes maneiras
 tipos resultantes da união de duas ou mais moléculas
 tipos diferentes. O princípio que justifica esta diferenciação
 porque estes tipos em si não têm realidade, e o que pre-
 sidia à criação dos tipos combinados. São os elementos
 ou radiações existentes que ligam entre si os átomos
 constituindo os tipos, e não os átomos em si mesmos.

IV

Discussão da theoria dos typos

Qual é o principio que justifica a escolha dos typos de que fallámos? Podem elles ser arbitrariamente substituidos por outros, ou existe um fundamento, que significa a preferencia que se lhes deu?

É importante analysar esta questão. Se os typos são arbitrarios, a doutrina que expozemos não merece o nome de theoria. Mas não é assim. O principio que os subordina é a atomicidade. Eis como esta noção é essencial; eis ainda uma prova de como ella constitue uma das bases mais seguras da chimica actual.

Os elementos polyatomicos são a causa da existencia dos diversos typos. Existe um typo agua, porque o radical oxygeno tem a propriedade de equivaler a dois atomos de hydrogeno e de os ligar entre si; existe um typo ammoniaco porque o radical azote equivale a tres atomos de hydrogeno e póde por isso fixal-os. Pela mesma razão se explica a existencia do gaz dos pantanos CH_4 , que é devido á tetratomicidade do carbono; do perchlorureto de phosphoro PhCl_5 , que se funda na pentatomicidade de phosphoro; e do

chlorureto de aluminio Al^2Cl^6 , o qual não seria possível se dois átomos de aluminio tetratômico não tivessem a propriedade de se prenderem dando um par hexatômico.

Como diz Wurtz, os diversos typos exprimem diversos gráus de condensação d'um typo fundamental — o hydrogeno. Todos os typos, portanto, se podem reduzir a um só, porque os outros consideram-se como productos do hydrogeno duas, tres, quatro... vezes condensado.

Reproduzimos as formulas que aquelle chimico apresenta para pôr em relevo esta idéa (1).

H H	HCl	Acido chlorhydrico.
H^2H^2	H^2O''	Agua
H^3H^3	H^3Az'''	Ammoniac
H^4H^4	H^4C^v	Gaz dos pantanos
H^5H^5	Cl^5Ph^v	Perchlorureto de phosphoro
H^6H^6	$Cl^6(Al^2)^v$	Chlorureto de aluminio.

O chloro, que tem um valor de substituição igual ao do hydrogeno, substitue um só atomo na formação do acido chlorhydrico. A agua é semelhante ao hydrogeno duas vezes condensado, porque o oxygeno diatomico, substituindo $2H$, é o laço que reune as duas moleculas H^2H^2 . Eguaes observações se podem fazer sobre o azote, o carbono e o phosphoro. Emfim no chlorureto de aluminio,

(1) Société chimique de Paris. Leçons professées en 1863, pag. 114.

como já dissemos, dois átomos de alumínio desempenham as funcções d'um radical hexatômico, que effectua a condensação de seis moléculas de hydrogênio.

É facil de ver portanto, observa Naquet, que os typos de Gerhardt são insufficientes, porque é necessario admittir tantos typos quantas são as atomicidades diferentes; e como a condensação dos radicaes polyatomicos pôde dar logar a novos radicaes d'uma atomicidade muito elevada, o numero dos typos torna-se indefinido (1).

Deve porém advertir-se que não é de receiar, que a atomicidade dos radicaes se eleve consideravelmente, porque a sua accumulção compromette geralmente o equilibrio molecular. Demais os exemplos citados (pag. 107) provam, que a condensação dos radicaes compostos não exige a creação de typos novos. E quanto aos elementos polyatomicos, que são realmente o fundamento dos typos, nenhum se conhece hoje com uma atomicidade superior a 6.

O chlorureto de alumínio já é um *typo condensado*, porque o radical polyatomico que n'elle entra, não é formado por um só átomo. O numero de typos simples, portanto, não pôde elevar-se acima de cinco ou seis, se as descobertas futuras da sciencia não fizerem conhecer elementos d'uma atomicidade superior.

Admittir absolutamente as idéas de Naquet, corresponde a asseverar que os *typos condensados* destróem a unidade e a simplicidade da theoria; o que é inexacto. Estes typos,

(1) Principes de Chimie, t. 1.º, pag. 54.

não sendo, no fundo, diferentes dos typos simples, constituem um desenvolvimento preciso para a theoria, a qual comprehende assim muitos outros compostos, que não podem referir-se aos typos simples.

Por outras palavras: suppondo que os typos simples têm uma existencia individual e independente, o seu numero não é superior a seis; e os compostos condensados não exigem typos novos aos quaes se refiram, porque estes typos, sendo o producto da condensação maior ou menor de cada um dos typos simples, não são essencialmente diferentes d'aquelles.

E se quizermos generalisar a idéa de condensação, admittindo que os proprios typos simples são productos de condensação do hydrogeno,—o typo é realmente um só.

Logo a idéa de condensação não altera a unidade e a simplicidade da doutrina: o numero dos typos não é indefinido.

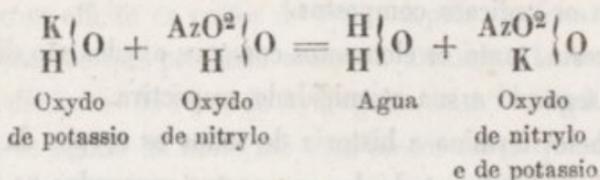
A reducção dos typos á unidade, segundo o argumento de Wurtz, é uma generalisação que conserva todo o seu valor. Esta idéa é profunda e deve conservar-se, na certeza de que a agua e o ammoniaco são typos ainda hoje empregados só pela vantagem que d'elles se auferê na concepção dos phenomenos.

A theoria dos typos tem prestado relevantes serviços á sciencia, e ainda hoje deve ser considerada como um auxiliar poderoso no estudo e na concepção das metamorphoses e reacções dos corpos. Os mais modernos e excellentes escriptos de Chimica, como o *Tratado de Chimica*

Organica de Kékulé, demonstram a clareza e simplicidade que ella presta na exposição das doutrinas complicadas e variadissimas d'esta sciencia. Comtudo está longe de satisfazer ás aspirações da sciencia actual, e, se é valiosa como um auxiliar, não tem o merito d'um systema.

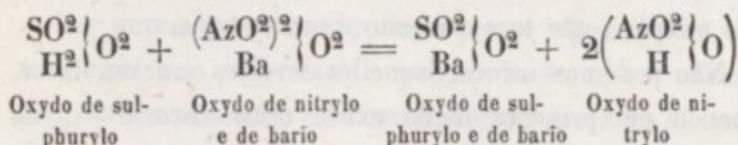
Não podêmos invocar aquelles serviços em seu favor, quando em presença d'ella existe outra theoria — a da atomicidade, — a qual, sendo o seu fundamento, a domina e excede.

Recentemente fez-se a applicação completa da theoria typica de Gerhardt á chimica mineral (1). Daxhelet, em suas lições feitas na Eschola industrial de Seraing, estuda os corpos inorganicos, classificando-os pelos typos a que pertencem. A nomenclatura, a construcção das formulas, e as reacções dualisticas são inteiramente substituidas pela dupla decomposição, pelas formulas typicas e por outra nomenclatura, onde a existencia dos radicaes se torna patente como nas formulas. Damos, como exemplo, a seguinte reacção, que, na linguagem ordinaria, é a que explica a formação do azotato de potassio pela acção do hydrato sobre o acido azotico:



(1) Daxhelet, Cours de chimie inorganique d'après la théorie typique de Gerhardt.

O mesmo se observa na reacção que interpreta a precipitação do sulphato de baryta, produzida pelo acido sulphurico lançado n'uma dissolução de azotato de baryta:



Todos estes corpos são derivados do typo agua, no qual o auctor colloca os oxydos, os sulphuretos, os seleniuretos e os tellururetos. Os oxydos acham-se divididos em — oxydos positivos ou bases, oxydos negativos ou acidos e oxydos intermediarios, que são os chamados oxysaes.

A velha distincção entre metaes e metalloides desaparece da obra citada, deixando em seu lugar sómente a idéa de — elemento, que o auctor designa pelo nome de metal. Os corpos simples ou metaes, dispostos segundo as suas propriedades electro-chimicas, dividem-se em metaes negativos, que correspondem aos antigos metalloides, e metaes positivos. São estas as principaes divisões dos corpos pertencentes ao typo hydrogeno, no qual se acham collocados tambem os radicaes compostos.

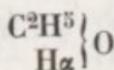
De resto, tanto os elementos como os oxydos são distribuidos segundo a sua atomicidade respectiva.

Daxhelet termina a historia de todos os corpos da chimica mineral pelo estudo dos compostos agrupados no typo ammoniaco, que são os azoturetos, phosphuretos, arseniuretos e antimoniuretos.

Sem discutir até que ponto seja conveniente este methodo para o ensino elementar, o que é inteiramente extranho ao nosso intuito, o que é certo é, que o auctor teve de lutar com graves difficuldades. Basta recordar que a dupla decomposição, fundamento d'um tal systema, por não ser a unica reacção possivel em chimica, como demonstrámos n'outra parte, não póde prestar-se por isso á explicação de muitos factos.

Vejâmos qual o sentido e a significação das formulas typicas, e ao mesmo tempo o uso que presentemente é permittido fazer d'ellas.

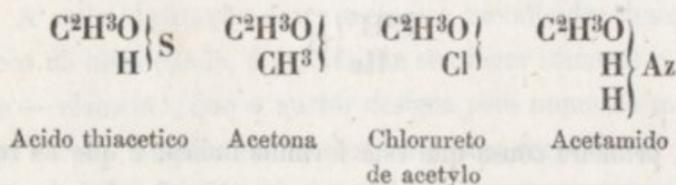
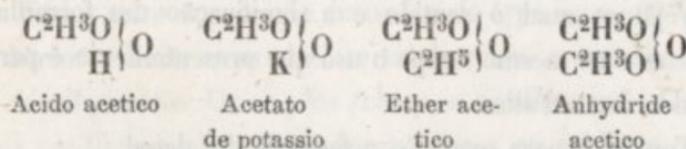
Tomemos para exemplo a formula do alcool



A primeira cousa que esta formula indica, é que as reacções do alcool nos auctorisam a consideral-o como uma molecula de agua (typo), na qual um atomo de hydrogeno se acha substituido pelo radical monoatomico C^2H^5 . O hydrogeno $\text{H}\alpha$ e o oxygeno O são chamados *typicos*, porque são com effeito os restos do typo, depois de feita n'elle a substituição que produziu o alcool. Demais, $\text{H}\alpha$ tem funcções distinctas do resto do hydrogeno existente na formula: acha-se ligado na molecula com menos força que os cinco atomos unidos ao carbono, e póde ser substituido por um radical alcoolico, acido ou mesmo por um metal. O oxygeno, o azote etc., que servem de laço aos diversos radicaes,

que entram na formação da molecula, são sempre typicos.

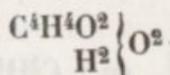
Os laços de parentesco, que têm entre si muitos corpos, são revelados claramente pela notação typica, dissemos nós já n'outra parte. De feito, basta a simples inspecção das formulas que damos em seguida para reconhecer os derivados do acido acetico :



Estes corpos pertencem todos á mesma *familia*, porque n'elles existe um elemento commum, que é o acetylo $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}$.

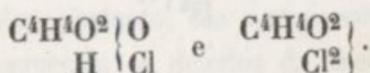
A formula do acido acetico, na qual o hydrogeno typico se acha separado, como no alcool, indica que este hydrogeno é o unico capaz de ser substituido pelos metaes ou por grupos organicos; mostra que este acido é moatomico e monobasico; que póde dar lugar a um só ether, a um chlorureto e a um amido.

A formula do acido succinico

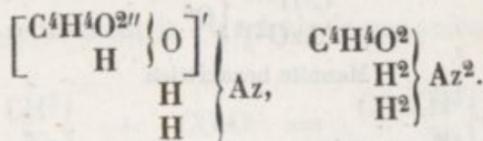


mostra igualmente que este acido é diatomico e bibasico, e que póde formar dois ethers, dois chloruretos e dois amidos.

Na verdade, dos dois atomos de hydrogeno typico, um só ou ambos podem ser substituidos pelos radicaes alcoolicos produzindo ethers. Da mesma fórma, a substituição d'um só ou ambos dos oxhydrilos pelo chloro dá os dois chloruretos



Emfim cada um dos mesmos oxhydrilos póde ser substituido por AzH^2 :

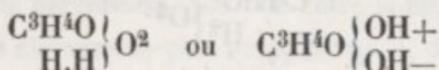


Acido succinamico

Succinamido

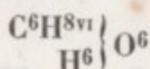
Mas o acido lactico, sendo diatomico como o succinico, não se presta comtudo á substituição completa do seu hydrogeno typico pelos metaes: um só atomo póde ser substituido; o que quer dizer que este acido, sendo diato-

mico, é monobásico. Póde indicar-se este facto na formula, separando o hydrogeno básico do que o não é:

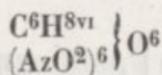


O hydrogeno positivo é o básico, visto que são os metaes positivos que o substituem; o hydrogeno typico ou alcoolico é designado pelo signal negativo. Este hydrogeno é chamado alcoolico, porque os acidos diatomicos se podem obter pela oxydação dos glycoes correspondentes.

Emfim da formula



deduz-se claramente o caracter hexatomico da mannite e da dulcete, que a ambos estes compostos ella corresponde. O derivado nitrado da mannite

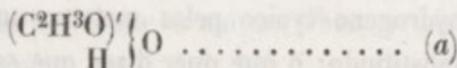


Mannite hexanitrica

confirma aquelle caracter.

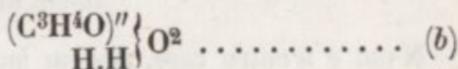
As formulas typicas são tambem proprias para revelarem a procedencia dos corpos que representam.

Quando o acido acetico se escreve d'esta maneira

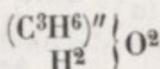


torna-se patente a sua formação pela acção do chlorureto d'acetylo sobre a agua ou do oxygeno sobre o aldehyde.

Assim tambem



torna manifesta a formação do acido lactico pela oxydação do propyl-glycol,

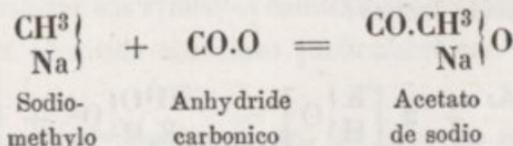


bem como a sua natureza monobasica.

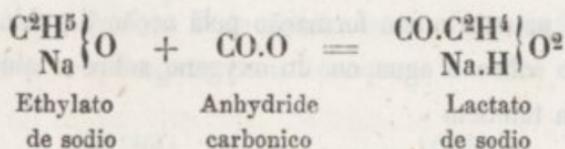
Taes formulas, portanto, são a expressão de reacções.

Mas aqui começam os defeitos da theoria. Exprimem (a) e (b) todas as reacções d'estes dois acidos? Não exprimem. É preciso modificar as formulas dando aos symbolos o arranjo proprio para cada caso particular.

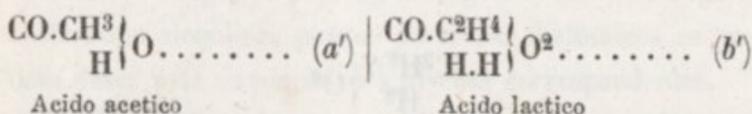
A notação (a) não dá a conhecer a formação do acido acetico pelos sodio-methylo e o anhydride carbonico (Wanklyn):



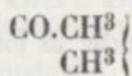
É o que igualmente succede com a notação (b), que não mostra como o acido lactico póde provir da acção do anhydride carbonico sobre o ethylato de sodio (Catton):



N'um e n'outro caso, podem indicar-se estas reacções sem comprometter a simplicidade das formulas, adoptando as que suggeram as equações supra

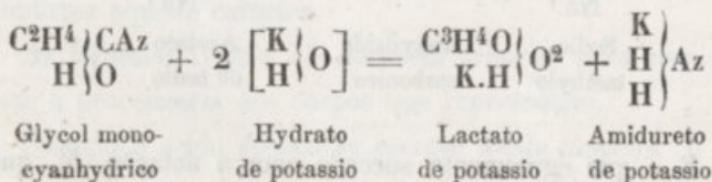


Para o acido acetico, cuja composição é pouco complexa, (a') satisfaz a todas as reacções, mesmo á da formação da acetona



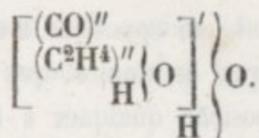
porque a formula do acido não póde ser mais desdobrada.

Mas o glycol monocyanhydrico produz, pela acção dos alcalis, o acido lactico:

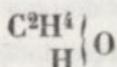


Wislicenus, que descobriu esta reacção, querendo-a

traduzir na formula, notando ao mesmo tempo a dupla natureza acida e alcoolica do acido lactico, a qual é proveniente dos dois atomos de hydrogênio typico que elle possui, escreveu-a d'este modo



Assim torna-se manifesto o que Wislicenus chama residuo typico



e o hydrogênio alcoolico. Mas, n'este empenho de pôr a notação em harmonia com um facto, sacrifica-se a melhor parte da theoria: a simplicidade e a clareza da forma.

O que d'esta discussão resalta evidentemente, é que as formulas typicas são exactas nos limites dos factos que representam; e que, para exprimir as reacções d'um corpo, é necessario dar aos symbolos constitutivos da formula uma disposição adequada aos casos particulares que se consideram.

As equações typicas, portanto, são proprias para revelarem o mecanismo, por assim dizer, das reacções. Eis o sentido verdadeiro das formulas e das equações typicas, e o fim para que são destinadas.

Este assumpto foi objecto de não pequenas controver-

sias entre os chimicos, porque tempo houve em que se pretendeu que as formulas typicas ou racionaes fossem formulas de constituição. No estado actual da sciencia esta palavra tem uma significação differente da que nós suppomos que se lhe deve dar.

Chama-se racional, em opposição a empyrica ou bruta, toda a formula na qual os atomos, que compõem a molecula, têm uma disposição qualquer a fim de representar uma reacção ou uma propriedade do corpo que ella significa.

Por conseguinte todas as formulas typicas são racionaes.

A palavra *constituição* designa actualmente as relações mutuas dos atomos, representadas n'um plano. Portanto as formulas racionaes, são tambem formulas de constituição.

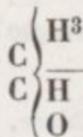
Ora, a nosso ver, formula de constituição só deve chamar-se aquella, que representa a posição real que os atomos têm na molecula, e que, como tal, satisfaz a todas as reacções d'um composto. É evidente que esta formula é unica para cada corpo, porque é absurdo admittir que a mesma substancia tem muitas constituições. Mas se, como acabâmos de ver, o mesmo corpo pôde ter muitas formulas racionaes, é claro que estas formulas não podem ser de constituição.

Nem d'outro modo podia succeder, fallando em geral. Deve notar-se que, se as moleculas são verdadeiros edificios atomicos existentes no espaço, não é por uma representação plana, tal como nol-a fornece a notação chimica

de qualquer natureza que seja, não é por uma representação plana, repetimos, que se póde figurar a sua constituição. A disposição que os symbolos têm nas formulas usadas, só significa a posição relativa dos atomos na molecula, e não a posição real e effectiva dos atomos no espaço. Esta ultima não póde variar, como a formula, para cada reacção d'um corpo: é unica, permanente e caracteristica d'elle.

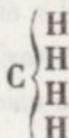
Todavia, sendo certo que nem todos os atomos estão reunidos na molecula com igual força, e que não é tambem igual a energia com que os differentes reagentes actuam sobre uma substancia dada, é forçoso que, variando as reagentes, varie o modo por que a molecula se scinde e fracciona, pois que esta ruptura sempre deve fazer-se pelas linhas de mais facil separação. Este o motivo por que uma substancia tem muitas formulas racionaes.

Segue-se naturalmente, do que deixâmos dicto, que a chimica não possui actualmente notação propria para representar a constituição molecular dos corpos. Esta proposição parecerá talvez falsa, porque podem citar-se casos de uma formula plana satisfazer a todas as reacções d'um corpo, o que obriga a consideral-a como representante da sua constituição; mas estes casos são verdadeiras excepções. Apresentâmos para exemplo a formula do aldehyde



a qual se não recusa a abranger nenhuma das metamorphoses conhecidas que elle póde soffrer (1).

O mesmo se póde dizer da do gaz dos pantanos



É obvio o motivo por que estas excepções existem.

A simplicidade dos compostos citados permite representar n'um plano a sua constituição, visto que, qualquer que seja a disposição que os atomos de hydrogeno tenham em volta do carbono, é sempre verdade que no gaz dos pantanos aquelles atomos estão directamente unidos aos quatro centros de força de carbono; e no aldehyde os dois atomos de carbono, prendendo-se entre si, formam um nucleo no espaço, que contêm seis centros de afinidade, pelos quaes se prendem directamente cada um dos outros atomos.

Observe-se porém, que nem uma nem outra formula é typica. Isto corrobora a supremacia que já démos á theoria da atomicidade, como fundamento da theoria da constituição dos corpos.

É verdade que o gaz dos pantanos podia ser o typo das combinações organicas. Mas quaes eram as vantagens que se auferiam com esta innovação? Nenhuma, porque: 1.º

(1) Naquet, Principes de Chimie, t. 2.º, pag. 394 e seguintes.

as formulas não ficam mais simples; 2.º o gaz dos pantanos pôde referir-se ao typo agua duas vezes condensado.

O problema da constituição dos corpos é o ponto culminante das aspirações de chimica moderna. A theoria da atomicidade deve ser considerada como o ponto de partida para a solução d'este problema. No estado actual da sciencia tudo confirma esta asserção. Outro elemento, hoje em germen, completará de futuro os conhecimentos precisos para que se obtenha o resultado procurado. Este elemento, ao que pensâmos, é o conhecimento da força com que os atomos se acham ligados na molecula:—é a medida da affinidade, a qual é fornecida pela thermo-chimica. A thermo-chimica será então a mechanica molecular.

Quando á atomicidade de cada elemento poder reunir-se a medida exacta da sua affinidade,—força que deve variar nos differentes corpos com que elle se combinar,—o problema da constituição dos corpos achar-se-ha talvez resolvido. Tocar este ponto é attingir o ideal da chimica.

V

Aplicações da theoria da atomicidade

Assim como os debates, a que deu logar a theoria do phlogistico de Becher e Stahl, deixando no esquecimento o empirismo e as superstições da philosophia hermetica da idade media, prepararam os memoraveis trabalhos de Lavoisier; assim tambem a notavel discussão, sustentada entre Berzelio e os modernos chimicos da Eschola franceza, sobre a natureza e a importancia dos radicaes e das substituições, e ainda posteriormente a idéa typica, foram os precursores das actuaes doutrinas ácêrca da atomicidade.

A theoria typica fizera desaparecer o presumido antagonismo entre os acidos, os oxydos e os saes.

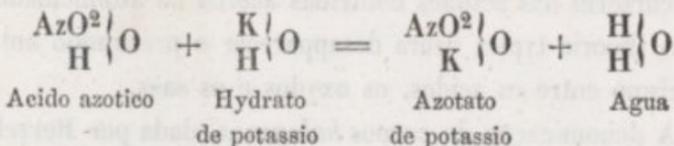
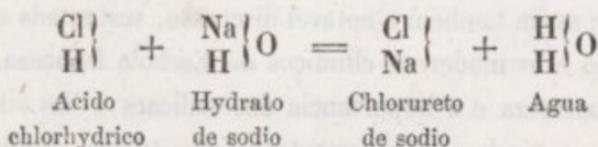
A denominação de corpos *halogenos*, dada por Berzelio ao chloro e seus congeneres, e de corpos *amphigenos* (de ἀμφί, dos dois lados) aos metalloides da segunda familia, representa ao espirito com clareza o modo como elle encarava a natureza d'aquelles compostos.

Ao passo que o chloro, o bromo, o iodo e o fluor, pela sua união com os metaes, formam directamente corpos binarios (*saes haloides*), que têm a maior analogia com os

saes propriamente dictos; o oxygeno, o enxofre, o selenio e o tellurio só por meio da formação prévia de acidos e oxydos podem dar logar áquelles (*oxysaes, sulphosaes, etc.*)

Estas denominações cahiram com a theoria que as adoptou, excepto a de corpos *halogenos*, dada aos metalloides da familia do chloro, a qual se conserva por commodidade de linguagem.

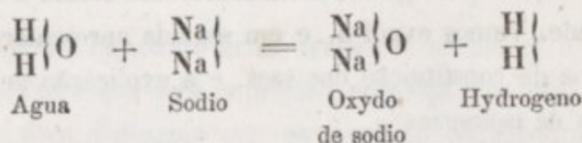
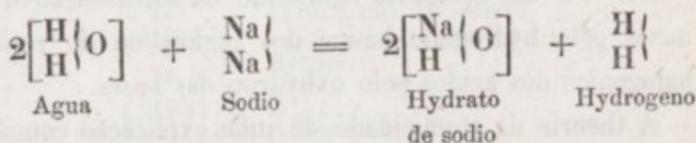
Os compostos salinos binarios e ternarios, porém, não são inteiramente comparaveis quanto á sua origem, mas não differem fundamentalmente dos acidos e oxydos. Tomemos, por exemplo, o chlorureto de sodio e o azotato de potassio, e interpretêmos as reacções que os formam:



Assim como o chlorureto de sodio se produziu pela união dos dois residuos moleculares Cl e Na, assim tambem o azotato de potassio se formou pela união de dois outros residuos AzO^2O e K. Por isso que AzO^2O equivale a Cl, deu-se-lhe, por analogia de linguagem, o nome de residuo halogenico. Quando se tracta da agua, este residuo halo-

genico tem o nome particular de oxhydrilo (Cannizzaro). Em geral chama-se residuo halogenico dos acidos o grupo que resulta da reunião do radical acido com o oxygeno typico.

Os hydratos e oxydos metallicos provêm de reacções analogas:



Portanto a agua, os hydratos, os oxydos, acidos, os saes binarios (saes haloides) e os saes ternarios (saes amphidos) são compostos analogos. A generalidade d'estas reacções permite dar d'elles as seguintes definições:

Hydrato — é o composto resultante da substituição de um metal pela metade do hydrogeno d'uma ou mais moleculas de agua.

Oxydo — é o composto resultante da substituição d'um metal por todo o hydrogeno de uma ou mais moleculas de agua.

Acido — é um composto hydrogenado, cujo hydrogeno póde ser substituido *no todo ou em parte* pelos metaes, por via de dupla decomposição com os hydratos metallicos.

O hydrogeno substituido tem o nome de *hydrogeno basico*.

Base — é um hydrato d'um metal ou d'um radical composto, susceptivel de trocar o seu metal ou o seu radical pelo hydrogeno, por via de dupla decomposição com os acidos.

Sal — é um composto resultante da substituição d'um metal pelo hydrogeno basico dos acidos, ou do residuo halogenico dos acidos pelo oxhydrilo das bases.

A theoria da atomicidade dá uma explicação completa das relações que ligam a atomicidade dos acidos á sua basicidade. Vamos expól-a, e em seguida apresentaremos a theoria da constituição dos saes, e a explicação de alguns factos de isomeria.

Atomicidade e basicidade dos acidos

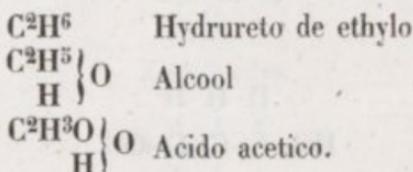
Dissemos que o hydrogeno typico dos acidos, póde ser substituido no todo ou em parte pelos metaes. Quando esta substituição se faz parcialmente, o hydrogeno typico restante não tem o nome de hydrogeno basico.

D'aqui se conclue que a basicidade dos acidos, póde ser igual ou inferior á sua atomicidade, mas nunca superior, porque esta atomicidade é justamente medida pelo numero de hydrogenos typicos.

A synthese dos acidos e dos alcooes mostra, que o numero de atomos de hydrogeno typico é sempre igual ao numero de atomos de oxygeno de addição, e que a basici-

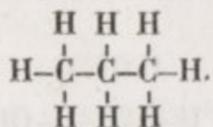
dade dos acidos se mede pelo numero de atomos de oxygeno de substituição.

Para comprehender estas denominações dadas ao oxygeno, comparemos as formulas do hydrureto de ethylo, do alcool ordinario e do acido acetico,

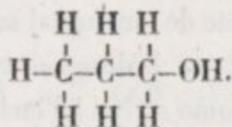


O oxygeno typico no acido acetico e no alcool é o de addição. Posto que esta expressão não seja rigorosa, conserva-se para distinguir este oxygeno do de substituição, que é o que faz parte do acetylo.

Para demonstrar que realmente são differentes as funcções d'estas duas especies de oxygeno, tomemos para exemplo o hydrureto de propylo

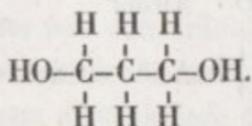


Por um meio analogo ao que já se apontou para o hydrureto de butylo, obtem-se o alcool propylico

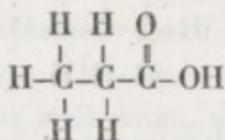


O atomo de oxygeno ajuntado ao hydrureto, prendeu por uma das suas atomicidades o hydrogeno deslocado pelo facto da sua entrada. É este o hydrogeno typico.

Se forem dois os atomos de oxygeno adicionados, serão dois tambem os atomos de hydrogeno typico: o corpo formado d'este modo é o propyl-glycol,



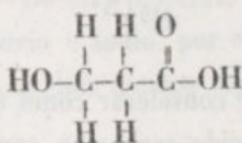
Quando o alcool propylico se converte em acido propionico, dois atomos de hydrogeno são eliminados para darem entrada na molecula a um atomo de oxygeno. Sendo este acido monoatomico, como o alcool, póde suppôr-se que a substituição do hydrogeno se fez na proximidade do hydrogeno typico, prestando-lhe o seu caracter basico:



Acido propionico.

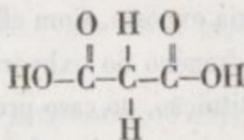
O acido resultante de uma egual substituição no propyl-glycol conserva o seu hydrogeno typico, pois que este acido é diatomico como o glycol d'onde provém; mas, como

a substituição só se fez na vizinhança d'um dos oxhydrilos, o acido fica sendo simplesmente monobasico:



Acido lactico.

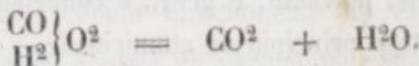
Porém, juncto do segundo oxhydrilo do propyl-glycol, podem dois atomos de hydrogeno ser substituidos por um novo atomo de oxygeno:



Acido malonico.

É o motivo por que o acido malonico, sendo diatomico, como o acido lactico, é bibasico.

Esta theoria, proposta por Kékulé, só tem uma excepção apparente no acido carbonico normal,



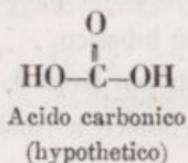
Posto que este acido seja hypothetico, a existencia dos carbonatos bimetallicos e do acido sulpho-carbonico,



mostram que se deve considerar como um acido diatomico e bibasico. Ora o acido carbonico contém um só atomo de oxygeno de substituição, o que é contradictorio com os principios da theoria, que exigem dois, em virtude da sua bibasicidade.

Este acido é o primeiro da serie do acido lactico, cuja formula geral é $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}^3$; o que não devia ser, porque a serie do acido lactico é monobasica.

É facil de ver comtudo, que este caso é realmente uma confirmação da theoria exposta. Com effeito, se o oxygeno só torna basico o hydrogeno do oxhydrilo na proximidade do qual se faz a substituição, no caso presente um só atomo d'oxygeno basta para tornar basicos dois atomos de hydrogeno, porque os oxhydrilos a que elles pertencem ficam egualmente proximos do oxygeno:



Esta theoria, portanto, é geral, e confirma d'uma maneira brilhante o principio da atomicidade.

Constituição dos saes

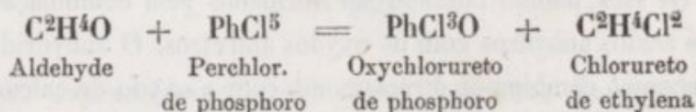
Saes binarios.—Os saes binarios, como os chloruretos de prata, de mercurio e sodio, por exemplo, resultam da juxtaposição dos seus dois atomos constituintes:

Ag-Cl	Na-Cl	K-Cl
Chlorureto de prata	Chlorureto de sodio	Chlorureto de potassio

Os hydracidos têm uma constituição analoga.

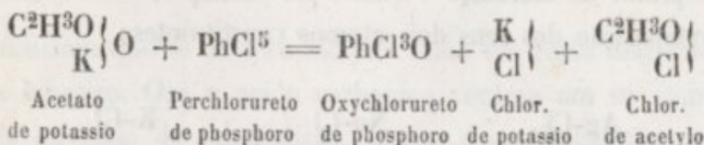
Saes ternarios.—A theoria que expozemos ácêrca da atomicidade e da basicidade dos acidos, mostra que o hydrogeno typico se acha preso ao radical pelo oxygeno. O mesmo se pôde dizer dos saes, cuja constituição é analoga.

Vamos dar uma demonstração experimental d'este facto, a qual é baseada na acção que o perchlorureto de phosphoro exerce sobre os corpos oxygenados. Consiste esta acção na substituição do chloro pelo oxygeno,

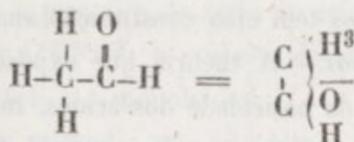


A formação do chlorureto de ethylena mostra, que o oxygeno está reunido directamente ao carbono no aldehyde, aliás os atomos de chloro, não possuindo a soli-

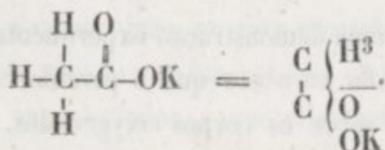
dariedade do oxygeno, separariam os dois radicaes que elle unisse. Não succede porém assim nos saes, porque, em vez de um só, ha dois productos chlorados, cada um dos quaes contém um atomo de chloro:



Logo, deve representar-se o aldehyde pela formula

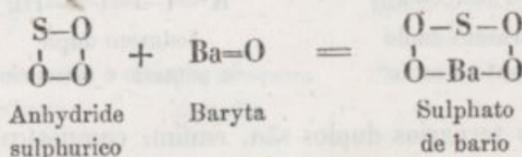
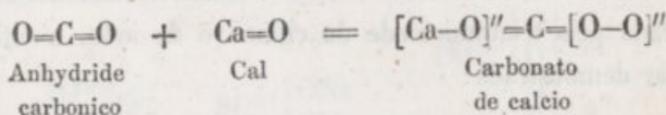


e o acetato de potassio por est'outra

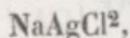


Os saes podem tambem ser formados pela combinação dos acidos anhydros com os oxydos anhydros. O anhydride carbonico combina-se directamente com o oxydo de calcio, e o anhydride sulphurico tem uma grande afinidade para o oxydo de bario. N'estes e outros casos analogos a reacção é d'uma ordem differente das precedentes: não é uma dupla decomposição que se effectua entre o acido normal e

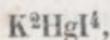
o hydrato; é uma addição directa de elementos por troca de affinidades. Assim o mostram as equações seguintes:



Saes binarios e ternarios duplos.— Os saes binarios duplos são verdadeiros compostos ternarios quanto ao numero de elementos que contêm, mas differem dos saes assim chamados quanto á sua constituição. O chlorureto duplo de sodio e prata



e o iodureto duplo de potassio e mercurio

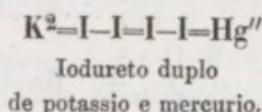
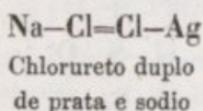


são evidentemente combinações, cada uma de dois saes differentes: chlorureto de prata e chlorureto de sodio para a primeira; iodureto de potassio e iodureto de mercurio para a segunda.

Por esta razão, Kékulé considerou estes compostos como

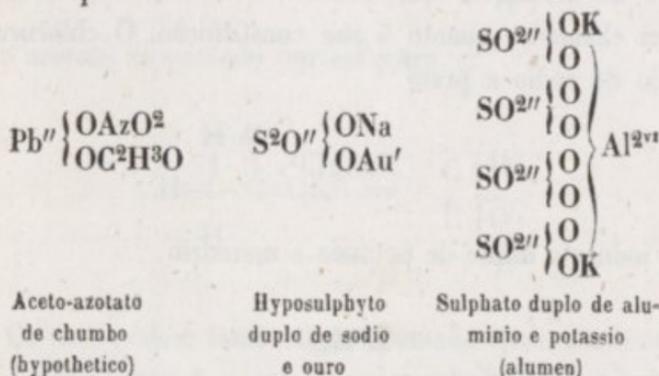
combinações moleculares. Mas isto parece-nos uma expressão vaga.

A constituição dos saes citados é satisfactoriamente explicada pela triatomicidade do chloro e do iodo, n'outro logar demonstrada:



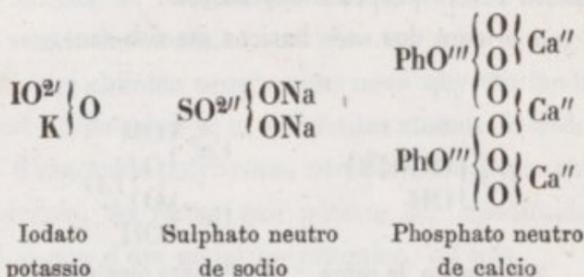
Os saes ternarios duplos são, emfim, compostos geralmente quaternarios resultantes da substituição do hydrogeno typico dos acidos ou das bases por differentes radicaes.

Exemplo:

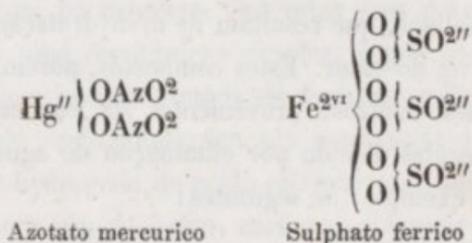


Saes neutros, acidos e basicos.— Já de ha muito se entende pela expressão *neutralidade* dos saes, não a acção que sobre elles têm as tinturas vegetaes, mas a completa saturação do acido pela base. Usando da nomenclatura introduzida pelas idéas que temos exposto, diremos que

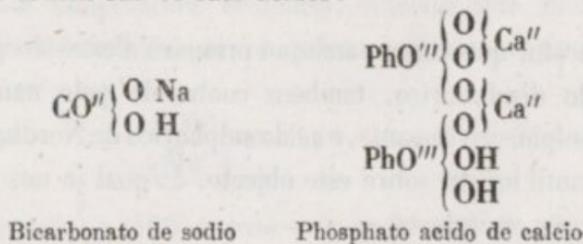
é sal neutro,—o que resulta da substituição *completa* do hydrogeno basico dos acidos pelos metaes; assim como



ou do hydrogeno das bases pelos radicaes acidos:

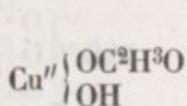


É facil de ver por isto, que nas combinações salinas formadas pelos acidos polybasicos, ha de haver um predominio das propriedades acidas todas as vezes que o hydrogeno basico não fôr substituido na totalidade. Os compostos d'esta ordem são os saes acidos:

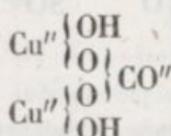


O inverso succede com as bases polyacidas, se o seu hydrogeno não fôr todo substituido pelos radicaes acidos: o composto revela propriedades basicas.

Tal é a origem dos saes basicos ou sub-saes:

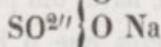
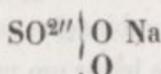


Sub-acetato de cobre

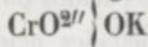
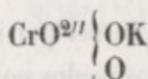


Carbonato dieuivrico

Chamavam-se outr'ora *saes acidos anhydros* a certos compostos salinos, que resultam da deshydratação dos saes acidos por via do calor. Estes compostos, porém, são verdadeiros saes neutros, provenientes da condensação de muitas moleculas d'acido por eliminação de agua. Citaremos, como exemplo, os seguintes:



Disulphato
neutro de sodio



Dichromato neutro
de potassio

O acido, que corresponde ao primeiro d'estes corpos, é o acido disulphurico, tambem conhecido pelo nome de acido sulphurico fumante, e acido sulphurico de Nordhausen.

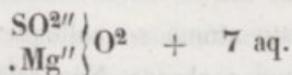
É inutil insistir sobre este objecto, do qual já nos occupámos no capitulo III.

Idéas de Kékulé.—No Congresso dos naturalistas e medicos all-mães, reunidos em Innsbruck, em 1869, Kékulé expôz ácerca da constituição dos saes idéas novas, das quaes vamos dar conta.

O illustre chimico propõe uma nova questão fundamental, qual é a de saber se os differentes átomos de hydrogeno typico d'um acido polybasico, occupam um lugar contiguo na molecula, de fórma que possam ser substituidos por um só átomo d'um metal polyatomico, ou não.

É natural procurar a solução d'este problema nos saes mais estaveis e mais faceis de produzir, taes como os que se encontram na natureza. Ora estes saes devem naturalmente ter uma constituição simples, e por isso é preciso admitir, que os dois átomos de hydrogeno do acido carbonico e do acido sulphurico são contiguos; que dos tres átomos de hydrogeno do acido phosphorico, dois se acham na visinhança um do outro, mas que o terceiro está afastado d'aquelles; e que no acido silicico os quatro átomos de hydrogeno formam dois grupos, como fazem presumir os silicatos dos metaes diatomicos.

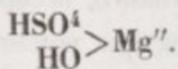
Mas é necessario escolher entre os saes anhydros e os saes hydratados. O sulphato magnesico, por exemplo, crystallisa á temperatura ordinaria, retendo sete moleculas d'agua de crystallisação, o que se costuma exprimir pela formula



Aquecido a 100° perde seis moleculas da sua agua,

conservando uma, que só perde por acção de mais elevada temperatura, como succede com todos os saes hydratados.

Erlenmeyer admite, que este sulphato magnésico mono-hidratado é o representante de um typo mixto, isto é, que resulta da reunião dos residuos do acido sulphurico e da agua pelo magnésio:



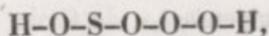
O segundo atomo de hydrogeno do acido fica fóra do alcance do metal.

Kékulé prefere collocar a hypothese n'um campo mais geral, a fim de ser mais facilmente verificada pela experiencia. Os atomos, diz elle, devem occupar na molecula a posição mais symetrica possivel. Por isso, a não haver razões em contrario, deve suppôr-se que nos acidos bibasicos os dois atomos de hydrogeno occupam posições extremas; que nos acidos tribasicos os atomos de hydrogeno, occupam os vertices d'um triangulo, equilatero ou não; que nos acidos tetrabasicos, são os vertices d'um tetraedro, embora não regular, o logar dos atomos de hydrogeno.

Por conseguinte os saes d'acidos bibasicos devem conter um numero de moleculas d'acido, igual á atomicidade do metal, visto que os dois atomos de hydrogeno não podem ser substituidos por um só metal diatomico, porque é tão improvavel que este atomo se colloque em diagonal na molecula, como que a abraçe. Nos acidos tribasicos um metal diatomico póde substituir dois atomos de hydrogeno

comtanto que o numero total dos que a molecula contém não seja muito grande, e por isso muito afastados os dictos atomos de hydrogeno; mas um metal triatomico exige duas moleculas d'acido. N'um acido tetratomico, enfim, um ou dois atomos d'um metal diatomico podem substituir dois ou quatro atomos de hydrogeno; mas a substituição simultanea d'estes quatro atomos por um metal tetratomico é impossivel.

Finalmente, Kékulé julga que não se devem desprezar as affinidades especificas d'um metal, na questão da constituição dos saes. Servindo-se d'este principio explica a estrutura do sulphato magnesico monohidratado dizendo, que é ella devida á affinidade mais energica do metal para o oxygeno do que para o enxofre. Ora como, com toda a probabilidade, o acido sulphurico tem uma estrutura disymetrica,



o magnesio substitue por uma das suas atomicidades o hydrogeno da directa da figura, que está proximo da maior quantidade de oxygeno.

Explicação d'alguns factos de isomeria

Chamam-se *isomericos* os corpos diferentes, formados pelos mesmos elementos, unidos nas mesmas proporções.

Berthelot divide a isomeria em duas classes: *isomeria physica* (*allotropia*), e *isomeria chimica*.

À primeira classe pertencem os corpos nos quaes se observa uma variação nas propriedades puramente physicas, sem que haja alteração notavel nas suas propriedades chimicas. Na segunda collocam-se os corpos que são caracterisados por uma diversidade permanente nas suas combinações, ou por uma differença real nas suas reacções.

A isomeria chimica abrange quatro classes:

1.^a— *Isomeria por composição equivalente*, que comprehende os corpos que não têm entre si a menor analogia, nem relação alguma geral, a não ser a identidade da sua composição: é uma isomeria accidental.

2.^a— *Polymeria*, que comprehende os corpos em que, sendo identica a composição centesimal, o peso molecular d'uns é multiplo do dos outros.

3.^a— *Metameria*, que comprehende os compostos formados pela união de componentes differentes, nos quaes se effectua uma compensação, de fórma que um dos geradores d'um corpo possui de mais o que o outro possui de menos, relativamente aos geradores do outro corpo.

4.^a— *Isomeria propriamente dicta*, ou a isomeria dos corpos que differem na estrutura interior da sua molecula, sem que esta estrutura possa ser explicada pelas condições chimicas da sua origem.

Os isomeros, propriamente taes, têm os seguintes caracteres: identidade de composição centesimal, identidade de formula e da densidade do vapor, o mesmo systema geral de reacções, mas distincção de certas propriedades physicas e chimicas permanentes, as quaes estes corpos conser-

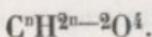
vam através de todas as suas combinações, ou sómente de algumas d'ellas.

A estes caracteres accresce ás vezes outro: a identidade de funcção chimica.

É d'esta isomeria que vamos occupar-nos.

Berthelot, este eminente chimico, que possui um nome justamente celebre, apesar de ser o antagonista declarado das modernas theorias chemicas, estabelece a theoria de cada uma d'estas classes de isomeria pelas condições da origem respectiva dos corpos; mas acrescenta que os isomeros propriamente dictos não podem explicar-se d'esta fórma, sendo preciso recorrer á estrutura interior da molecula.

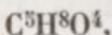
I.—Os acidos diatomicos e bibasicos constituem um grupo de acidos organicos, derivados dos glycoes por substituição de O^2 a H^4 , tendo por formula geral



Dois dos acidos conhecidos d'este grupo são: o acido succinico



obtido pela distillação do succino, e o acido pyrotartrico



que Arppe preparou por meio da distillação prolongada de uma mistura de acido tartrico e de pedra pomes.

Estes acidos são saturados.

Se a estes corpos se subtrahirem dois atomos de hydrogeno, obtem-se os compostos não saturados



Succede porém, que $C^4H^4O^4$ corresponde não a um só acido mas a dois, conhecidos pelos nomes de fumarico e maleico; e que $C^5H^6O^4$ corresponde a tres acidos, que são o itaconico, o citraconico e o mesaconico.

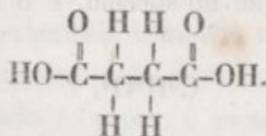
Os tres ultimos acidos, assim como os dois primeiros, são isomericos.

Quando se pretende restabelecer a saturação pela adjução do bromo, que faz as vezes do hydrogeno subtrahido, formam-se acidos bromados, nos quaes permanece a isomeria dos acidos d'onde se partiu.

Mas a adjução do hydrogeno reduz estes acidos aos dois primitivos — succinico e pyrotartrico.

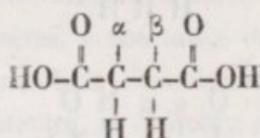
Consideremos os dois casos em particular, e vejâmos como pela constituição d'estas substancias se explicam os factos citados de isomeria.

(a)—O acido succinico é, pela theoria de Kékulé,

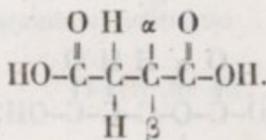


A subtracção de dois atomos de hydrogeno pôde effe-

ctuar-se á custa d'um só, ou de dois atomos de carbono;
d'onde

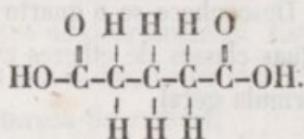


e

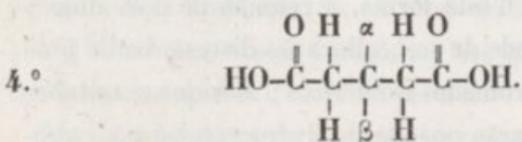
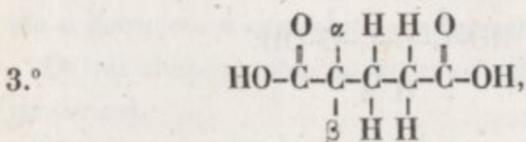
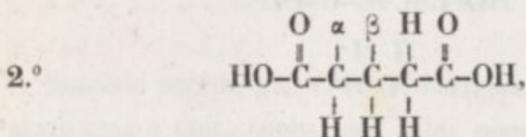
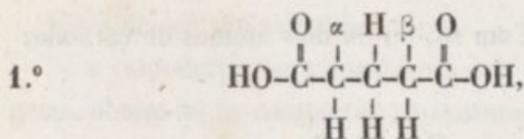


É evidente que, d'esta fórma, a reunião de dois atomos de bromo, em virtude da sua collocação diversa, ha de produzir dois acidos bromados isomericos; mas que o restabelecimento da saturação por via do hydrogeno, só póde produzir o acido succinico. Tal é a origem dos acidos fumarico e maleico.

(b)—Figuremos o acido pyrotartrico

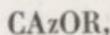


Servindo-nos do principio exposto, a subtracção de dois atomos de hydrogeno dá lugar aos seguintes compostos:



Tres d'estas formulas são as dos acidos itaconico, citraconico e mesaconico. Como o principio que presidiu á sua construcção, é o do exemplo anterior, estão explicadas as suas propriedades. Desconhece-se o quarto isomero.

II.—Existem duas classes de etheres cyanicos. Ambas correspondem á formula geral



que designa um atomo de carbono, um de azote, um de

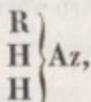
oxygeno e um radical alcoolico variavel R, o qual determina a natureza do ether.

A isomeria d'estes ethers funda-se nas metamorphoses, inteiramente distinctas, a que uns e outros dão lugar.

Wurtz descobriu uma das classes, a qual, pela influencia dos hydratantes, se desdobra em anhyride carbonico e n'um ammoniaco composto, variavel com o radical do alcool. Estas propriedades explicam-se, attribuindo a estes ethers a seguinte constituição



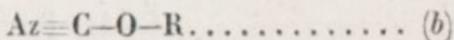
A molecula scinde-se pelos pontos de contacto do carbono com o azote: o hydrogeno fornecido pelo hydratante empregado, transforma a fracção da direita da formula n'um ammoniaco,



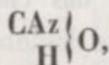
enquanto a da esquerda, oxydando-se, produz o anhyride carbonico CO^2 .

Cloez descobriu a segunda classe de ethers, a qual se não presta a estes desdobramentos. Estes ethers produzem, em eguaes condições, acido cyanico e um alcool variavel com a natureza do radical.

Estas reacções não podem explicar-se pela constituição (a); mas satisfaz-lhe est'outra



A constituição (b) mostra, que a agua póde quebrar a molecula pelos pontos de contacto do oxygeno com o radical alcoolico: prestando hydrogeno ao grupo da esquerda, fórma o acido cyanico



e fornecendo o oxhydrilo a R, produz o alcool

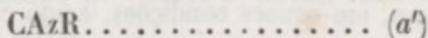


Os ethers cyanhydricos offerecem um caso analogo de isomeria.

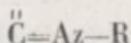
Entre os productos obtidos pela acção hydratante, ha sempre um constante e outro variavel.

Para um grupo de ethers o producto constante é o acido formico, e o variavel um ammoniaco composto; para outro, o producto constante é o ammoniaco, e o producto variavel um acido (acetico, propionico, etc.).

Ora os ethers cyanhydricos possuem menos um atomo de oxygeno que os cyanicos: a sua formula bruta é

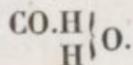


Attribuindo-lhe a constituição dos ethers cyanicos de Wurtz,

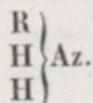


é facil de ver que a agua póde fraccionar a molecula pelos pontos de união do carbono e do azote.

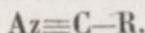
Oxydando o carbono produz o oxydo de carbono, o qual pela influencia da agua se transforma em acido formico;



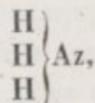
O hydrogeno restante da decomposição da agua fornece um ammoniaco composto



Mas póde dar-se a (a') a constituição correspondente aos ethers cyanicos de Cloez

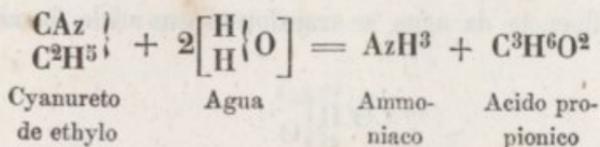


N'este caso a agua fornece hydrogeno ao azote, transformando-o em ammoniaco



e o resto CR, unindo-se ao residuo das moleculas de agua

que reagem, fórma um acido, como mostra a reacção seguinte:



FIM.

NOTA

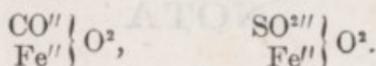
A questão da variabilidade ou invariabilidade da atomicidade foi por nós apresentada logo no começo d'este estudo, porque nos convencemos que a sua importancia era fundamental. Para corroborar esta idéa, citámos as seguintes palavras de Kékulé, pronunciadas no Congresso dos naturalistas e medicos allemães, reunidos em Innsbruck, em 1869, embora não seguíssemos a sua opinião:— «creio firmemente na invariabilidade d'esta funcção (a atomicidade), e penso que o futuro da sciencia está n'esta direcção da idéa.»—

N'este additamento temos sómente por fim mostrar o estado actual da questão, porque, de resto, é preciso confessar que a sciencia não pronunciou ainda a sua ultima palavra sobre ella.

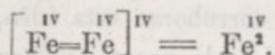
Nós, discutindo-a francamente á luz dos factos actualmente conhecidos, achámos mais provavel a opinião de Wurtz; e, embora escudados com a auctoridade d'este nome, não temos a convicção de que acertámos.

Todavia as reflexões que a este respeito vamos ajuntar, parecem ser-nos favoraveis.

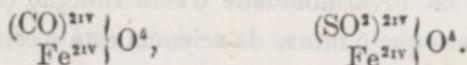
Reconhecida geralmente pelos chimicos a tetratomicidade do ferro (como ficou demonstrada no primeiro capitulo d'este livro), Kékulé recusa-se a admittir a sua diatomicidade no carbonato ferroso, que, com o sulphato ferroso, são commummente designados pelas formulas



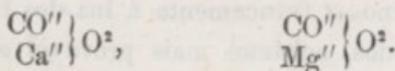
Julga que o *ferrosus* se deve considerar constituido por dois atomos de ferro, os quaes ligando-se reciprocamente por duas atomicidades, formam um par tetratomico:



É preciso, por isso, dobrar as formulas citadas:



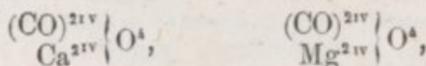
Mas o isomorphismo do carbonato ferroso com os carbonatos de calcio e magnésio difficilmente se explica, dando a estes saes as formulas simples



Kékulé remove esta difficuldade, admittindo para estes dois ultimos carbonatos formulas dobradas, em harmonia com os seus principios ácêrca da constituição dos saes

diatomicos, que contêm metaes diatomicos; principios que expozemos quando tratámos da constituição dos saes.

Dobrando as formulas dos carbonatos calcico e magnesico

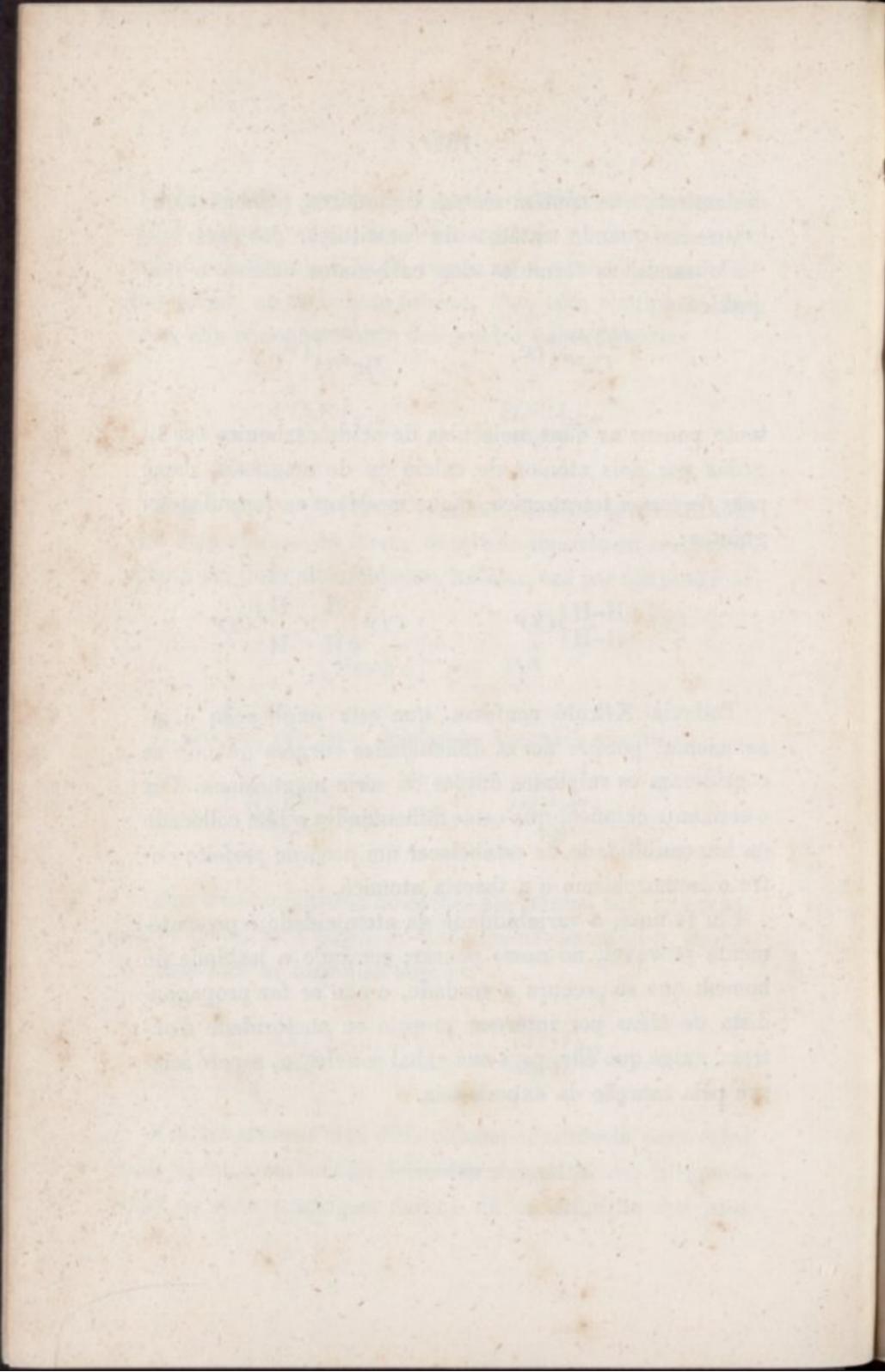


tanto podem as duas moleculas de acido carbonico ser ligadas por dois atomos de calcio ou de magnesio, como pelo *ferrosium* tetratomico, o que mostram as formulas seguintes:



Todavia Kékulé confessa, que esta explicação é insufficiente, porque novas difficuldades surgem quando se consideram os sulphatos duplos da serie magnesiana. Diz o eminente chimico, que estas difficuldades o têm collocado na impossibilidade de estabelecer um accôrdo perfeito entre o isomorphismo e a theoria atomica.

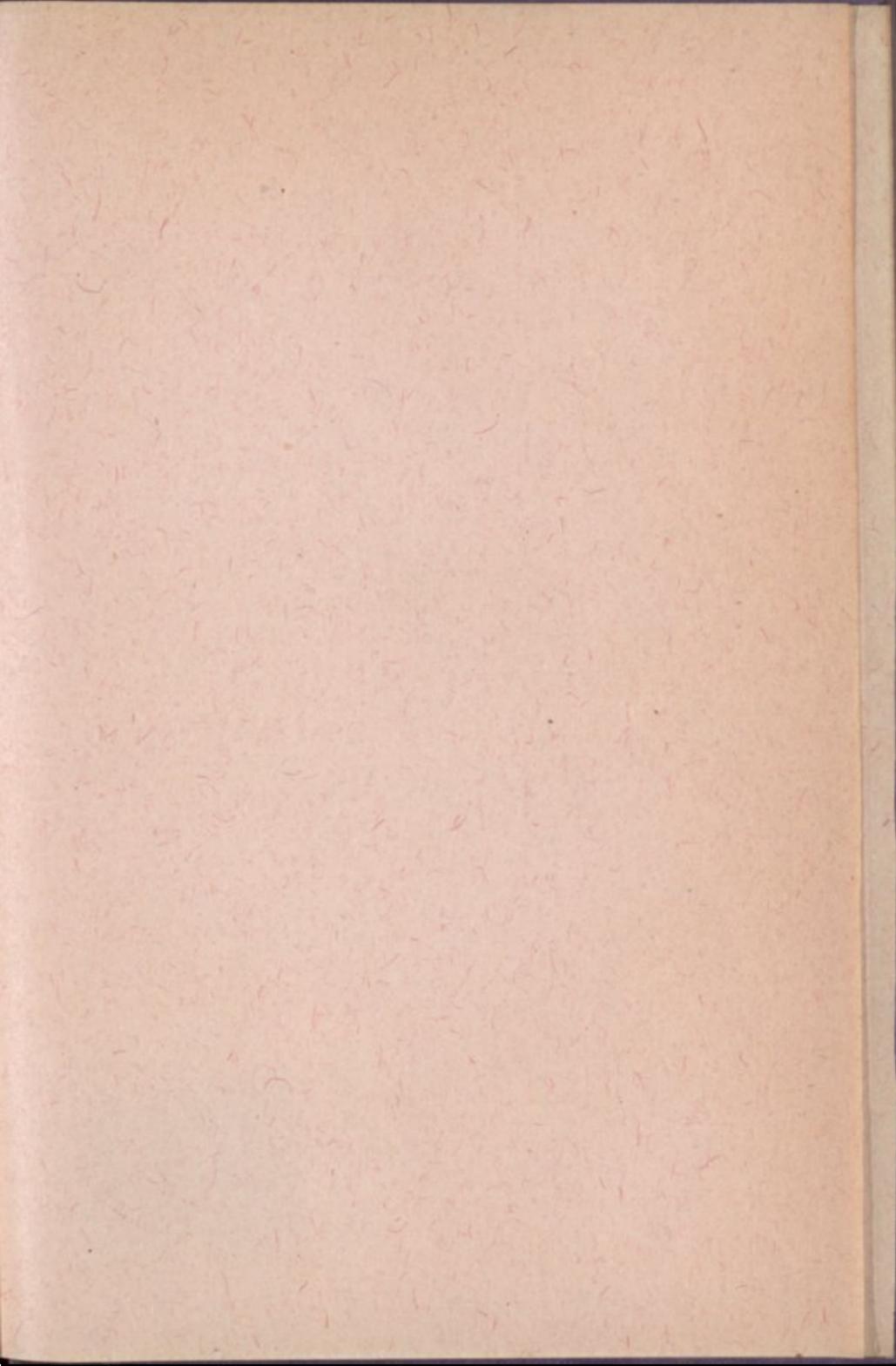
Em summa, a variabilidade da atomicidade é presentemente provavel, no nosso pensar; comtudo a lealdade do homem que só procura a verdade, e não se faz propagandista de idéas por interesse proprio ou auctoridade d'outrem, exige que elle, para sua cabal convicção, espere sempre pela sancção da experiencia.

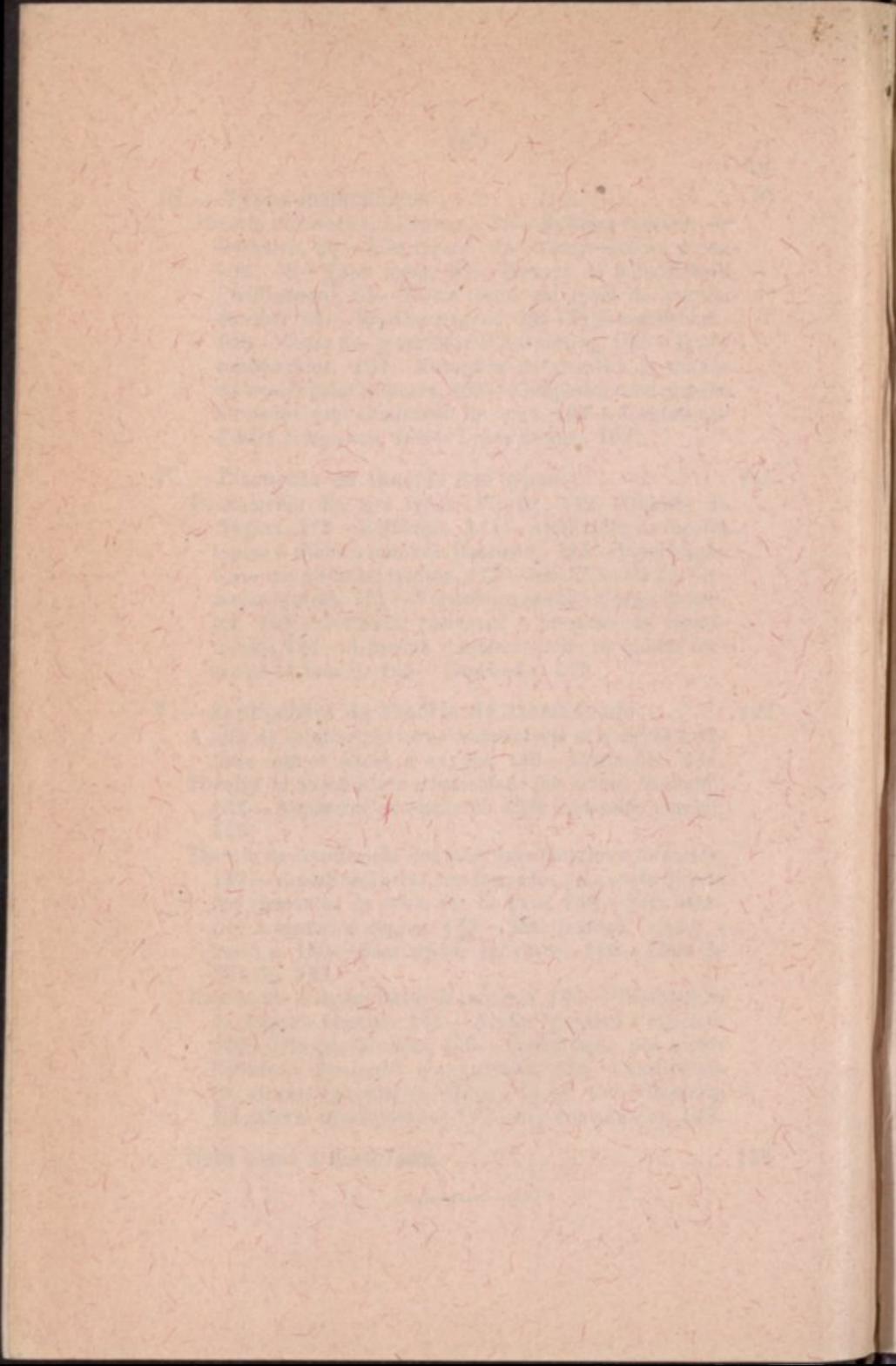


INDICE

	Pag.
INTRODUÇÃO.....	9
Atomismo puro (Democrito, Epicuro, Lucrecio e Descartes), 11—Dynamismo puro (Newton e Leibnitz), 12—Concepção positiva da noção de atomo (Dalton e Higgs), 14—Atomicidade, quantivalencia e dynamicidade, 15—Opinião de Naquet, 16—Opinião de Wurtz, 17—Factos em apoio da hypothese molecular, 19—Factos em apoio da hypothese atomica, 21 a 27—Equivalentes, 28—Distincção entre equivalente e peso atomico, 29—Objecto do livro, 30.	
I.—Atomicidade dos elementos.....	31
Como o oxygeno se reúne nas moleculas, 32—Como o faz o azote, 33, 34—Como o faz o carbono, 35—O que significam estes factos, 36—Peso atomico e equivalente (Dalton), 38—Os volumes representam os atomos (Gay-Lussac, Ampère e Avogadro), 39—Leis da mechanica molecular, 40—Como a noção de atomicidade explica os factos citados; para o oxygeno, 41—para o azote, 42—para o carbono, 44—Diatomicidade do carbono, 48—Opinião de Kékulé ácerca da atomicidade, 49—Refutação, 50—Constituição da benzina, 51—Constituição da naphthalina, 52—Atomicidade do enxofre, phosphoro e arsenico, 55—do boro, 56—do silicio, 57—Medida da atomicidade, 58—Atomicidade do ferro, chromo e aluminio, 60—Conclusão, 61.	
II.—Radicaes compostos; substituições; atomicidade dos radicaes.....	63
Definição primitiva de radical composto, 64—Parallelismo entre os derivados dos radicaes organicos e dos radicaes mineræes, 66—Provas da existencia do benzoilo, 68—A condição da isolabilidade é superflua na definição de radical, 69—Valor de combinação e valor de substituição, 70—Verdadeira definição de radical (Gerhardt), 71. Classificação das reacções, 72—Substituições por dupla decomposição; entre radicaes simples, 73—entre um radical simples e um composto, 74—entre dois radicaes compostos, 76—Substituições simples, 78. Condições de estabilidade das moleculas, 79—Derivação dos radicaes; de atomicidade impar, 80—de atomicidade par, 83—Factos em que se apoia esta divisão, 84.	

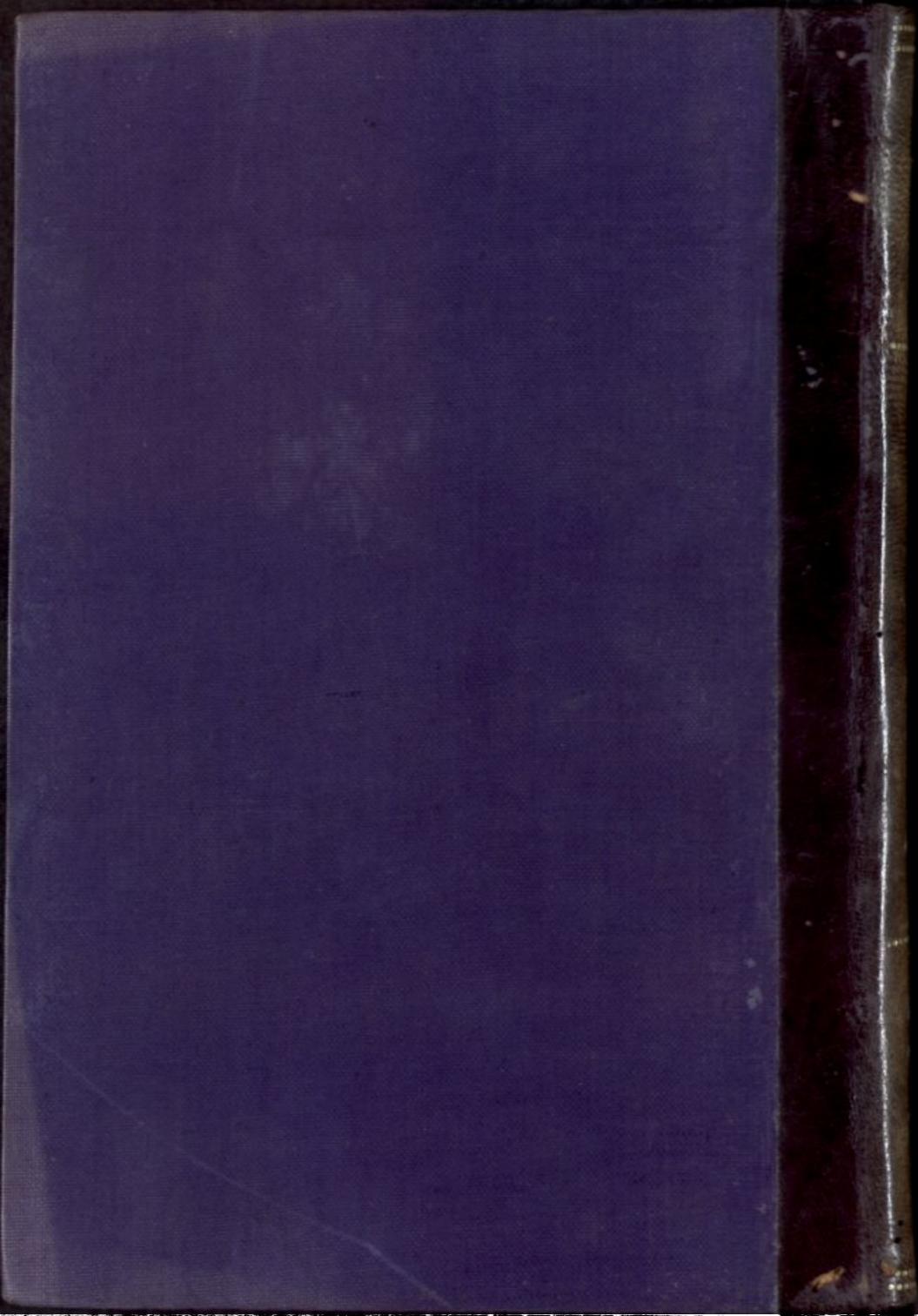
- III.— **Typos moleculares**..... 87
 Theoria dos nucleos (Laurent), 88—Systema unitario de Gerhardt, 90—Idêa typica, 91—Generalisação d'esta idêa, 92—Typo agua, 93—Theoria da etherificação (Williamson), 95—Novos factos em apoio da formula do ether, 97—Typo hydrogeno, 99—Typo ammoniaco, 100—Causa das propriedades dos corpos, 102—Typos condensados, 103—Exemplos da reunião de muitas moleculas pelos radicaes, 105—Compostos condensados formados com eliminação de agua, 107—Constituição d'estes compostos, 108—Typos mixtos, 109.
- IV.— **Discussão da theoria dos typos**..... 111
 Fundamento dos tres typos (Wurtz), 112—Opinião de Naquet, 113—Refutação, 114—Applicação da theoria typica á chimica mineral (Daxhelet), 115—Significação e uso das formulas typicas, 117—Insufficiencia das formulas typicas, 121—Verdadeiro sentido d'estas formulas, 123—Formulas racionaes e formulas de constituição, 124—A mesma substancia póde ter muitas formulas racionaes, 125—Conclusão, 127.
- V.— **Aplicações da theoria da atomicidade**..... 129
 A idêa de substituição torna comparaveis os compostos salinos com os acidos e oxydos, 130—Definições, 131.
 Theoria da atomicidade e basicidade dos acidos (Kékulé), 132—Apparente excepção do acido carbonico normal, 135.
 Theoria da constituição dos saes; saes binarios e ternarios, 137—Constituição dos saes formados pela união directa dos elementos do acido aos da base, 138—Saes binarios e ternarios duplos, 139—Saes neutros, acidos e basicos, 140—Saes acidos anhydros, 142—Idêas de Kékulé, 143.
 Explicação d'alguns factos de isomeria, 145—Classificação da isomeria chimica, 146—Acidos fumarico e maleico, 148—Sua constituição, 149—Constituição dos acidos itaconico, citraconico e mesaconico, 150—Constituição dos ethers cyanicos de Wurtz e Cloez, 151—Isomeria dos ethers cyanhydricos, 152—Sua constituição, 153.
- Nota** (sobre a atomicidade) 155







60984 81800



1874

BARATA

-DISSERTAÇÃO

INAGURAL

PHIA

1874