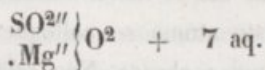


Idéas de Kékulé.—No Congresso dos naturalistas e medicos all-mães, reunidos em Innsbruck, em 1869, Kékulé expôz ácerca da constituição dos saes idéas novas, das quaes vamos dar conta.

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.

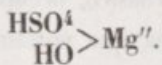
Mas é necessario escolher entre os saes anhydros e os saes hydratados. O sulphato magnesico, por exemplo, crystallisa á temperatura ordinaria, retendo sete moleculas d'agua de crystallisação, o que se costuma exprimir pela formula



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:



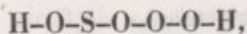
O segundo atomo de hydrogeno do acido fica fóra do alcance do metal.

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 isómeros, 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-

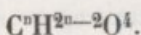
vam através de todas as suas combinações, ou sómente de algumas d'ellas.

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

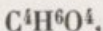
É d'esta isomeria que vamos occupar-nos.

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.

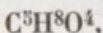
I.—Os acidos diatomicos e bibasicos constituem um grupo de acidos organicos, derivados dos glycoes por substituição de O^2 a H^4 , tendo por formula geral



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.

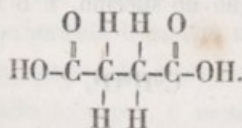
Os tres ultimos acidos, assim como os dois primeiros, são isomericos.

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.

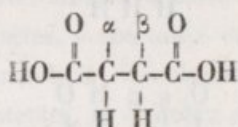
Consideremos os dois casos em particular, e vejâmos como pela constituição d'estas substancias se explicam os factos citados de isomeria.

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

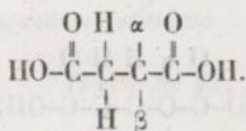


A subtracção de dois atomos de hydrogeno pôde effe-

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

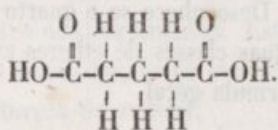


e

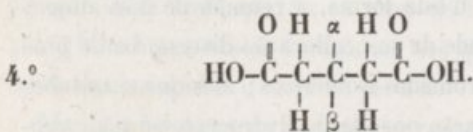
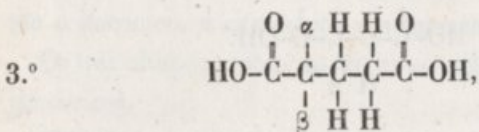
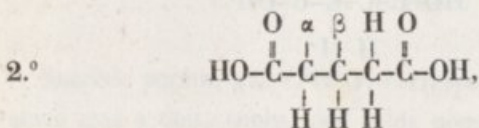
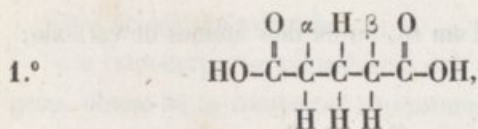


É evidente que, d'esta fórma, a reunião de dois atomos de bromo, em virtude da sua collocação diversa, ha de produzir dois acidos bromados isomericos; mas que o restabelecimento da saturação por via do hydrogeno, só póde produzir o acido succinico. Tal é a origem dos acidos fumarico e maleico.

(b)—Figuremos o acido pyrotartrico

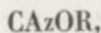


Servindo-nos do principio exposto, a subtracção de dois atomos de hydrogeno dá lugar aos seguintes compostos:



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

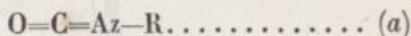


que designa um atomo de carbono, um de azote, um de

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



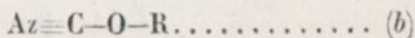
A molecula scinde-se pelos pontos de contacto do carbono com o azote: o hydrogeno fornecido pelo hydratante empregado, transforma a fracção da direita da formula n'um ammoniaco,



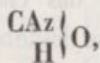
enquanto a da esquerda, oxydando-se, produz o anhyride carbonico CO^2 .

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

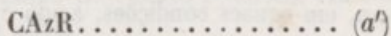


Os ethers cyanhydricos offerecem um caso analogo de isomeria.

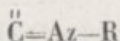
Entre os productos obtidos pela acção hydratante, ha sempre um constante e outro variavel.

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

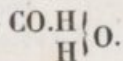


Attribuindo-lhe a constituição dos ethers cyanicos de Wurtz,



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

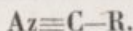
Oxydando o carbono produz o oxydo de carbono, o qual pela influencia da agua se transforma em acido formico;



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

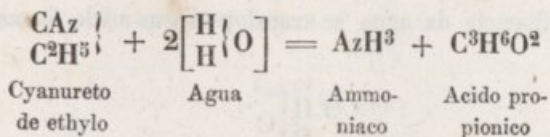


N'este caso a agua fornece hydrogeno ao azote, transformando-o em ammoniaco



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

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



FIM.

NOTA

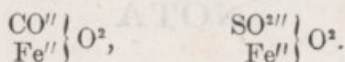
A questão da variabilidade ou invariabilidade da atomicidade foi por nós apresentada logo no começo d'este estudo, porque nos convencemos que a sua importancia era fundamental. Para corroborar esta idéa, citámos as seguintes palavras de Kékulé, pronunciadas no Congresso dos naturalistas e medicos allemães, 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.

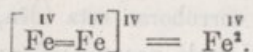
Nós, discutindo-a francamente á luz dos factos actualmente conhecidos, achámos mais provavel a opinião de Wurtz; e, embora escudados com a auctoridade d'este nome, não temos a convicção de que acertámos.

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

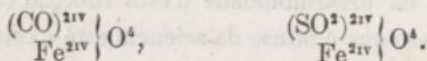
Reconhecida geralmente pelos chimicos a tetratomicidade do ferro (como ficou demonstrada no primeiro capitulo d'este livro), Kékulé recusa-se a admittir a sua diatomicidade no carbonato ferroso, que, com o sulphato ferroso, são commummente designados pelas formulas



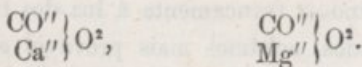
Julga que o *ferrosus* se deve considerar constituido por dois atomos de ferro, os quaes ligando-se reciprocamente por duas atomicidades, formam um par tetratomico:



É preciso, por isso, dobrar as formulas citadas:



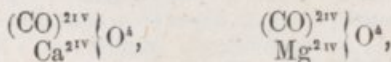
Mas o isomorphismo do carbonato ferroso com os carbonatos de calcio e magnésio difficilmente se explica, dando a estes saes as formulas simples



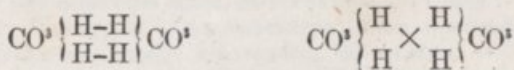
Kékulé remove esta difficuldade, admittindo para estes dois ultimos carbonatos formulas dobradas, em harmonia com os seus principios ácêrca da constituição dos saes

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

Dobrando as formulas dos carbonatos calcico e magnesico

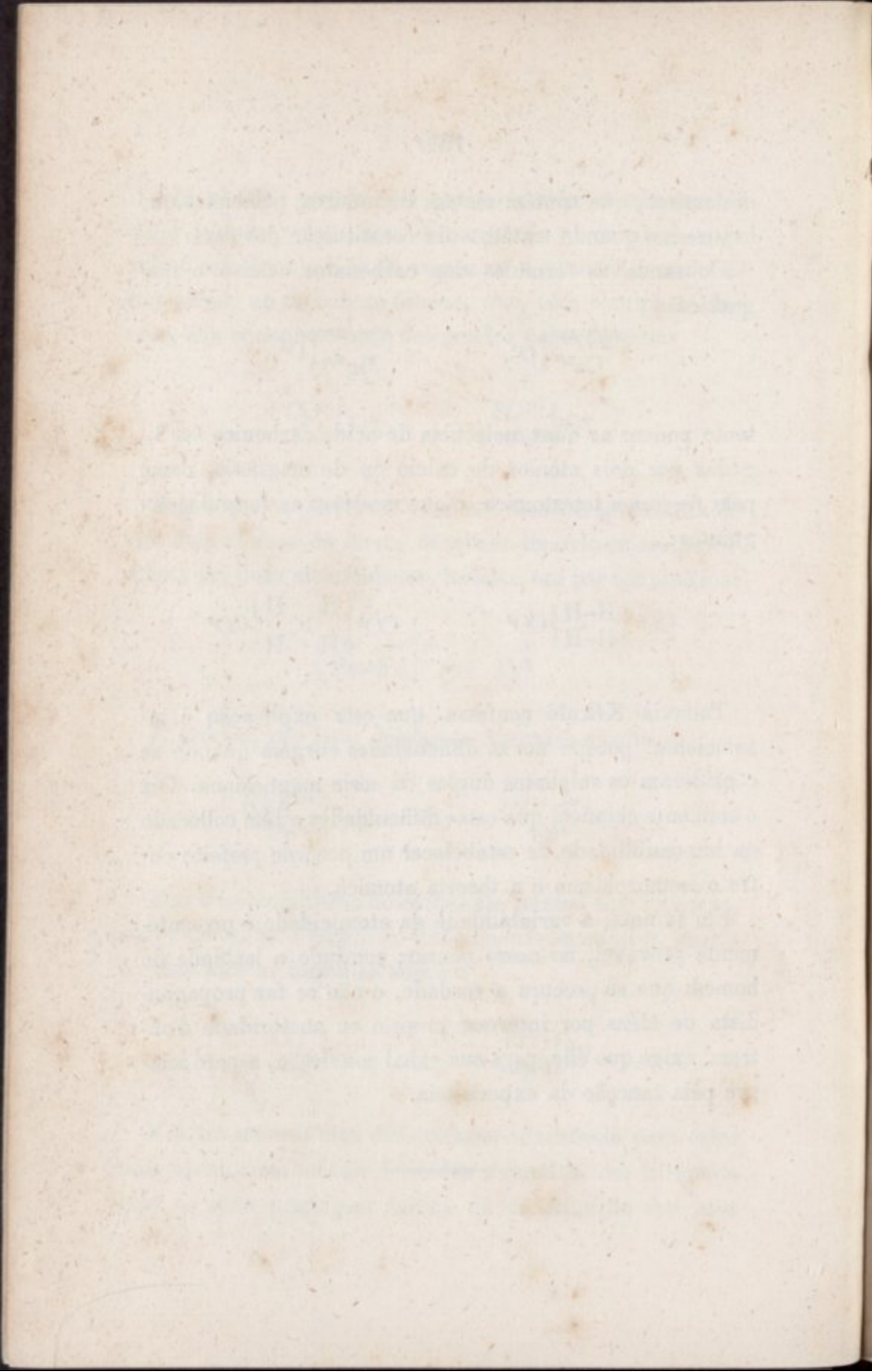


tanto podem as duas moleculas de acido carbonico ser ligadas por dois atomos de calcio ou de magnesio, como pelo *ferrosium* tetratomico, o que mostram as formulas seguintes:



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.

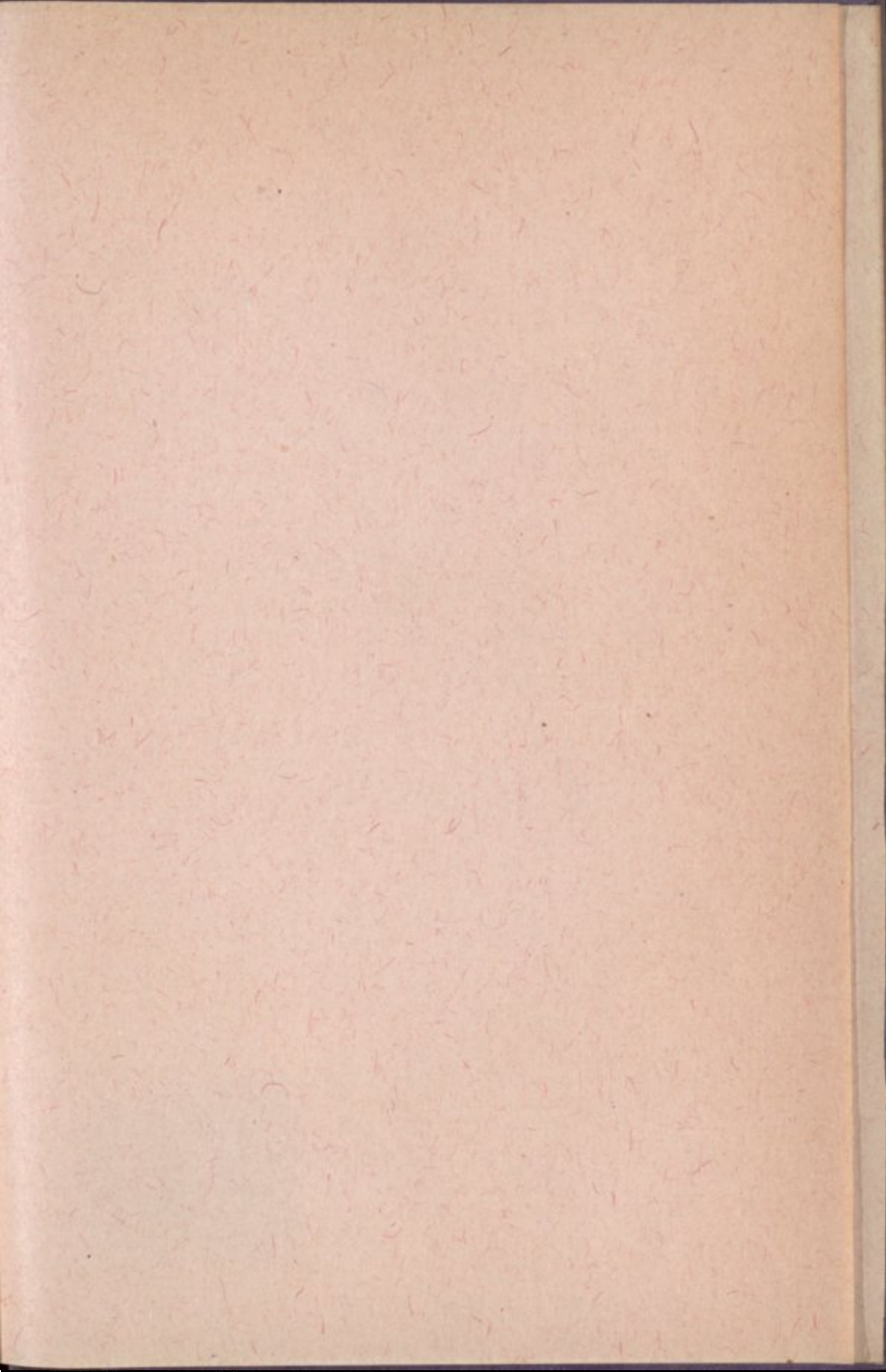
Em summa, a variabilidade da atomicidade é presentemente provavel, no nosso pensar; comtudo a lealdade do homem que só procura a verdade, e não se faz propagandista de idéas por interesse proprio ou auctoridade d'outrem, exige que elle, para sua cabal convicção, espere sempre pela sancção da experiencia.

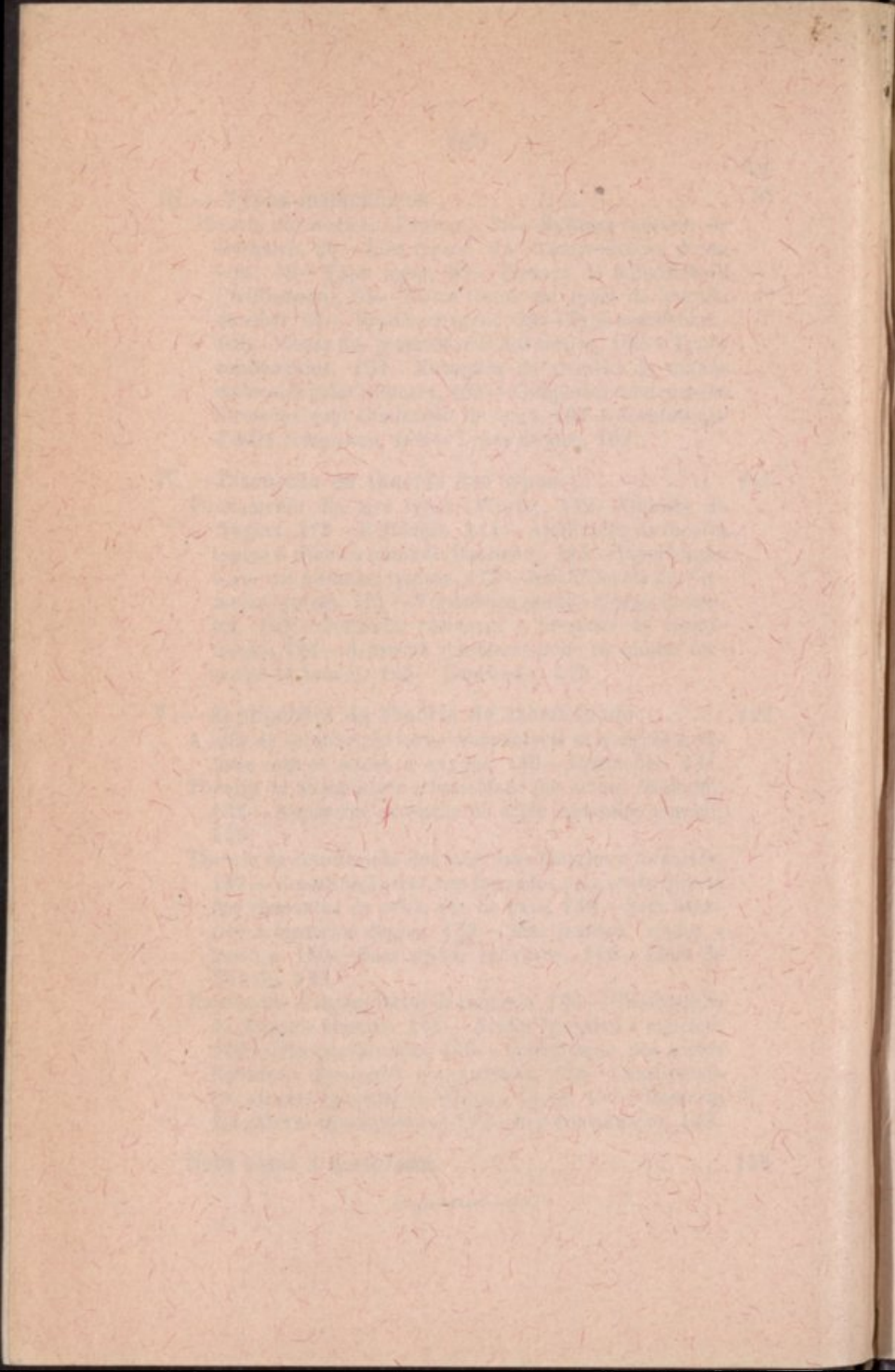


INDICE

	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.	

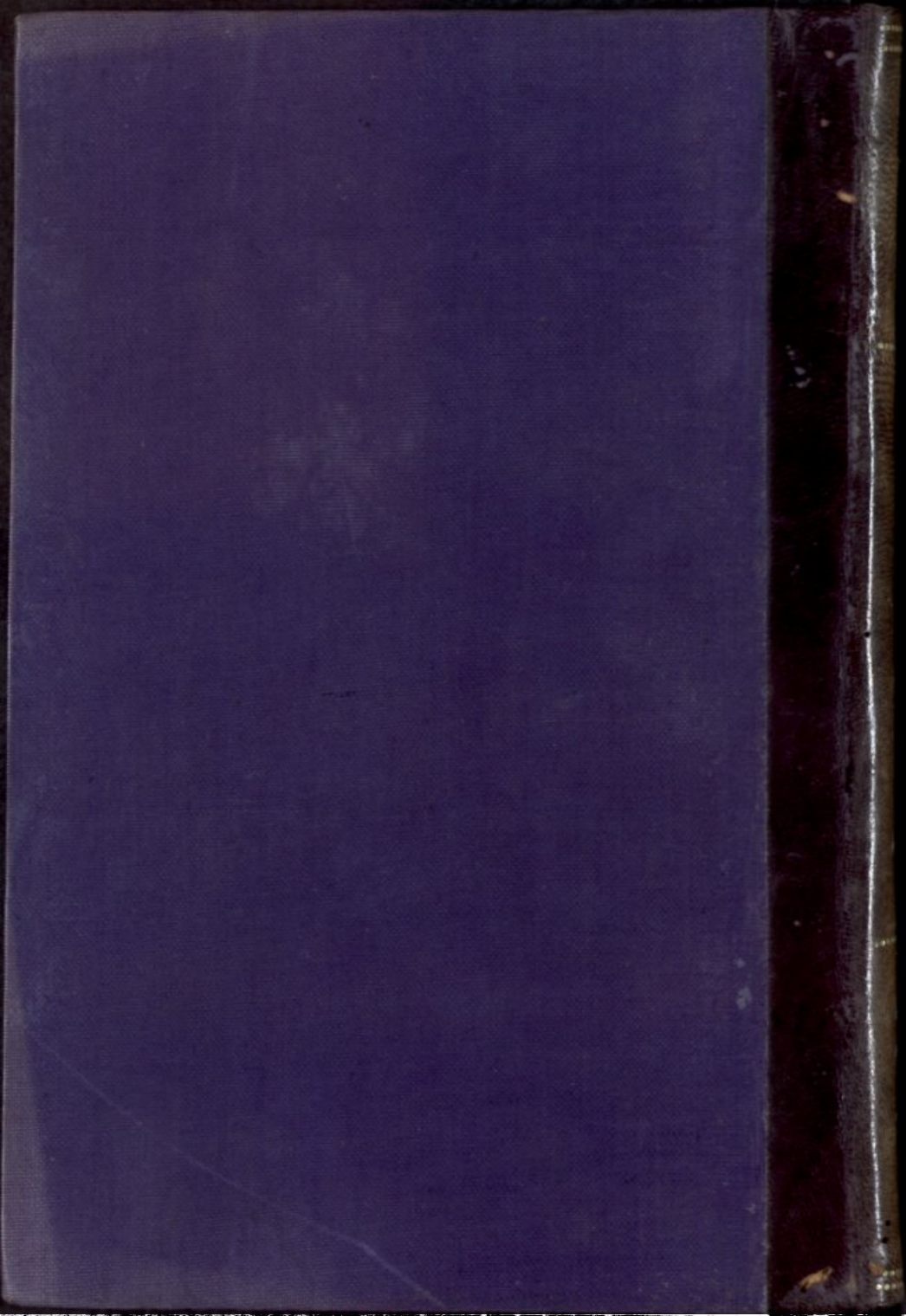
- III.— **Typos moleculares**..... 87
 Theoria dos nucleos (Laurent), 88—Systema unitario de Gerhardt, 90—Idêa typica, 91—Generalisação d'esta idêa, 92—Typo agua, 93—Theoria da etherificação (Williamson), 95—Novos factos em apoio da formula do ether, 97—Typo hydrogeno, 99—Typo ammoniaco, 100—Causa das 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.— **Applicações 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

INACURRAL

PUBLICO

PHIA