

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

TÂNIA DE OLIVEIRA CAMEL

A RELEVÂNCIA DAS TEORIAS DA QUÍMICA ORGÂNICA NA ACEITAÇÃO DO
CONCEITO DE MOLÉCULA E DE UMA REALIDADE ATÔMICA

Rio de Janeiro

2010

TÂNIA DE OLIVEIRA CAMEL

A RELEVÂNCIA DAS TEORIAS DA QUÍMICA ORGÂNICA NA ACEITAÇÃO DO
CONCEITO DE MOLÉCULA E DE UMA REALIDADE ATÔMICA

Tese submetida ao corpo docente do Programa de História das Técnicas e Epistemologia da Universidade Federal do Rio De Janeiro como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de doutor em ciências.

Orientadores:

Prof. Carlos Alberto Lombardi Filgueiras, Ph.D

Prof. Carlos Benevenuto Guisard Koehler, D.Sc.

Rio de Janeiro

2010

C 181

CAMEL, Tânia de Oliveira.

A relevância das teorias da química orgânica na aceitação do conceito de molécula e de uma realidade atômica. / Tânia de Oliveira Camel, 2010.

XIII, 335 f.

Tese (Doutorado em História das Ciências e das Técnicas e Epistemologia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

Orientadores: Filgueiras, Carlos Alberto Lombardi; Koehler, Carlos Benevenuto Guisard

1. História da Ciência. 2. História da Química. Filgueiras, Carlos Alberto Lombardi; Koehler, Carlos Benevenuto Guisard (orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Programa de Pós Graduação em História das Ciências e das Técnicas e Epistemologia. III. Título.

CDD 500.8

A RELEVÂNCIA DAS TEORIAS DA QUÍMICA ORGÂNICA NA ACEITAÇÃO DO
CONCEITO DE MOLÉCULA E DE UMA REALIDADE ATÔMICA

Tânia de Oliveira Camel

Tese submetida ao corpo docente do Programa de História das Técnicas e Epistemologia da Universidade Federal do Rio De Janeiro como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de doutor em ciências.

Aprovada por:

Prof. Carlos Alberto Lombardi Filgueiras, Ph.D

Prof. Carlos Benevenuto Guisard Koehler, D.Sc.

Prof. José Cláudio de Oliveira Reis, D.Sc.

Prof. Nadja Paraense dos Santos, D.Sc.

Prof. Paulo Alves Porto, D.Sc.

Prof. Roberto de Barros Faria, D.Sc.

RIO DE JANEIRO – BRASIL

MARÇO DE 2010

AGRADECIMENTOS

Ao professor Carlos Filgueiras pela dedicação, pelas críticas construtivas, pela pronta revisão dos capítulos, pela orientação quanto ao tema, e pelo significativo “incentivo” que me fez terminar esta tese em tempo recorde.

Ao professor Carlos Koehler pela parceria, pela orientação, pelas discussões filosóficas e cotidianas, pela amizade e confiança sempre demonstrados e pelo grande amigo que se tornou nestes dez anos.

Aos professores Paulo Porto, Nadja Paraense, Roberto Faria pela pronta gentileza em participar da banca.

Ao professor José Claudio Reis por ter me apresentado ao caminho da História da Ciência, pela presença constante em todo o meu percurso acadêmico, pelas sugestões e pelas participações nas bancas.

Aos amigos presentes ou não que me incentivaram e que contribuíram.

A coordenação e amigos do LABFORM pelo incentivo e colaboração demonstrados.

A direção da EPSJV e da FAETEC pela redução de horário para a conclusão do trabalho desde agosto de 2008.

A Viviane e ao Beto Pimentel pelo apoio técnico.

A todos os meus alunos que, de algum modo, contribuíram para produzir certa inquietação que foi bastante contemplada com este trabalho.

“O valor das coisas não está no tempo em que elas duram, mas na intensidade com que acontecem, por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis.” Fernando Pessoa.

RESUMO

CAMEL, Tânia de Oliveira. A relevância das teorias da química orgânica na aceitação do conceito de molécula e de uma realidade atômica. Rio de Janeiro, 2010. Tese (Doutor em Ciências) – Programa de História das Técnicas e Epistemologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

O presente trabalho mostra a contribuição do desenvolvimento teórico da Química Orgânica para a apropriação do conceito de molécula e sua diferenciação de átomo e para a aceitação da hipótese atômica como uma hipótese realista ao invés de heurística ou ilustrativa. Com esse objetivo, analisa-se a função e o papel que a hipótese atômica desempenhou na formulação das teorias da Química Orgânica do século XIX, como a teoria da valência, a teoria da estrutura química e a teoria do carbono tetraédrico, bem como o emprego das fórmulas químicas como ferramentas para posteriores investigações experimentais e suas limitações no que diz respeito à representação dos compostos. Igualmente, analisa-se a relação inversa, qual seja o papel desempenhado pelas teorias da Química Orgânica na formulação, fortalecimento e aceitação da, então, *indiferente* hipótese atômica e demonstra-se que até o surgimento da Química Estrutural seguida por Kekulé, van't Hoff e Le Bel, hipóteses de átomos arranjados no espaço eram estéreis, assim como uma química não-atômica seria uma possibilidade, entretanto, a isomeria, a teoria das substituições, a assimetria dos cristais e a teoria cinética dos gases apontavam para a realidade dos átomos e a necessidade de se considerar seu arranjo espacial.

Palavras-chave: História da Ciência. História da Química.

ABSTRACT

CAMEL, Tânia de Oliveira. The important role of the theories of organic chemistry in the acceptance of the concept of molecule and of an atomic reality. Rio de Janeiro, 2010. Thesis (Doctor of Science) – History of Sciences and Techniques and Epistemology Department, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

The present work shows the contribution brought by the development of organic chemistry to the consolidation of the concepts of molecule and atom as separate entities, leading to the acceptance of the atomic hypothesis as a realistic rather than a heuristic or illustrative hypothesis. With this goal in mind the role played by this hypothesis in the formulation of organic chemistry theories of the nineteenth century is herein discussed, including valence theory, chemical structure and the tetrahedral carbon theory, which were all examined in detail. By the same token the use of chemical formulas as tools for later experimental investigations and their limitations regarding the depiction of compounds was also analyzed. The inverse situation was equally addressed, viz. the importance of organic theories in the formulation, strengthening and acceptance of the hitherto *indifferent* atomic hypothesis. Thus it was possible to show that until the appearance of the structural chemistry proposed by Kekulé, van't Hoff and Le Bel, hypotheses of atoms arranged in space were sterile, and a non-atomic chemistry could as well be possible. Nevertheless isomerism, substitution theories, crystal asymmetry and the kinetic theory of gases pointed towards the reality of atoms and the need to take their spatial arrangement into account.

Keywords: History of science. History of chemistry.

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|------------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1 | Apresentação..... | 1 |
| 1.2 | Estrutura e Desenvolvimento..... | 2 |
| 1.3 | Papéis que a hipótese atômica representou nas teorias da Química Orgânica.... | 16 |
| 1.4 | Teia Conceitual da Tese..... | 20 |
| 1.4.1 | Teia Conceitual da Tese - desdobramentos | 21 |
| 2 | A CONSTRUÇÃO DO CONHECIMENTO NA QUÍMICA | 22 |
| 2.1 | O Legado da História Natural - A Química de Plantas e Animais | 23 |
| 2.2 | O Legado da Filosofia Natural – o Newtonianismo | 51 |
| 3 | O ATOMISMO DE DALTON | 57 |
| 3.1 | Da Primeira Teoria da Mistura de Gases aos Átomos Químicos | 58 |
| 3.2 | Os Óxidos do Nitrogênio e as Proporções Múltiplas..... | 71 |
| 3.3 | Do Átomo Físico ao Átomo Químico..... | 74 |
| 3.4 | A Determinação dos Pesos Atômicos Relativos..... | 83 |
| 3.5 | A Segunda Teoria da Mistura de Gases..... | 85 |
| 3.6 | A Questão da Fórmula | 94 |
| 3.7 | A New System of Chemical Philosophy | 97 |
| 3.8 | Críticas à Teoria Atômica de Dalton | 99 |
| 3.9 | O Átomo de Dalton – Significado e Representação | 101 |
| 4 | A HIPÓTESE DE AVOGADRO E O CONCEITO DE MOLÉCULA | 109 |
| 4.1 | A Lei de Volumes de Gases que se Combinam..... | 109 |
| 4.2 | A Hipótese de 1811 e o Conceito de Molécula | 118 |
| 4.3 | A Hipótese de 1811 e a Determinação dos Pesos Atômicos | 123 |
| 4.4 | A Gradual Aceitação da Hipótese de Avogadro | 127 |
| 4.5 | Considerações Sobre o Retardo na Aceitação da Hipótese de Avogadro | 134 |
| 5 | DA TEORIA DUALÍSTICA À TEORIA UNITÁRIA NA QUÍMICA | |
| | ORGÂNICA | 138 |
| 5.1 | Teorias Binárias | 139 |
| 5.1.1 | A Teoria do <i>Éter</i> | 139 |
| 5.1.2 | A Teoria dos Radicais | 148 |
| 5.1.3 | A Teoria das Substituições | 155 |
| 5.2 | Teorias Unitárias..... | 159 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 5.2.1 | A Teoria do Núcleo | 159 |
| 5.2.2 | A Teoria dos Tipos | 165 |
| 5.2.3 | Uma Nova Teoria dos Tipos..... | 168 |
| 6 | OS CONCEITOS DE VALÊNCIA E DE ESTRUTURA QUÍMICA..... | 178 |
| 6.1 | O Conceito de Valência | 180 |
| 6.2 | O Retorno da Teoria do Radical | 182 |
| 6.3 | Do Álcool ao Éter | 185 |
| 6.4 | O Conceito de Estrutura Química..... | 190 |
| 7 | A QUÍMICA EM TRÊS DIMENSÕES..... | 205 |
| 7.1 | Cristalografia e Química..... | 208 |
| 7.2 | Os Isômeros Absolutos | 212 |
| 7.3 | A Disposição dos Átomos no Espaço | 219 |
| 7.4 | Significado e Recepção do Tetraedro | 227 |
| 8 | A HIPÓTESE ATÔMICA NA FÍSICA | 232 |
| 8.1 | As premissas da Teoria Cinética..... | 235 |
| 8.2 | A Teoria de Krönig - 1856..... | 235 |
| 8.3 | A Teoria de Clausius - 1857 | 236 |
| 8.4 | A Teoria de Maxwell - 1860..... | 239 |
| 8.5 | A Segunda Teoria de Maxwell - 1866..... | 243 |
| 9 | AS TEORIAS CONCORRENTES E OS DEBATES ATÔMICOS..... | 252 |
| 9.1 | O Equivalentismo | 252 |
| 9.2 | Os Átomos Pontuais | 258 |
| 9.3 | Os Átomos de Vórtices de Éter | 261 |
| 9.4 | A Hipótese de Prout..... | 265 |
| 9.5 | A Química Matemática de Brodie | 272 |
| 9.6 | O Energetismo | 279 |
| 9.7 | Os Debates Atômicos | 283 |
| 9.7.1 | Os Debates Ingleses | 284 |
| 9.7.2 | Os Debates Franceses | 296 |
| 9.7.3 | Os Debates Germânicos..... | 303 |
| 10 | CONCLUSÃO..... | 309 |
| 11 | REFERÊNCIAS..... | 318 |
| 11.1 | Fontes Primárias | 318 |
| 11.2 | Fontes Secundárias | 324 |

| | |
|--|------------|
| ANEXO 1 – FONTE DAS FIGURAS | 331 |
|--|------------|

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|-----|
| FIGURA 1 – J. J. BERZELIUS | 23 |
| FIGURA 2 – RESULTADOS DAS ANÁLISES DO ÁLCOOL E DO ÉTER POR DUMAS, 1827..... | 37 |
| FIGURA 3 – ANÁLISE DO ÉTER ACÉTICO REALIZADA POR DUMAS E BOULLAY, 1828 | 40 |
| FIGURA 4 – LABORATÓRIO DE J. LIEBIG, EM 1840 | 42 |
| FIGURA 5 – JOHN DALTON..... | 57 |
| FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO DE DALTON PARA A CONSTITUIÇÃO ATÔMICA DA ATMOSFERA TERRESTRE, DE ACORDO COM SUA PRIMEIRA TEORIA DAS MISTURAS GASOSAS..... | 65 |
| FIGURA 7 – SÍMBOLOS E DIAGRAMAS DE DALTON PARA REPRESENTAR OS ÁTOMOS SIMPLES E OS ÁTOMOS COMPOSTOS, 1803..... | 68 |
| FIGURA 8 – TABELA DE PESOS RELATIVOS PUBLICADA NO ARTIGO <i>ON THE ABSORPTION OF GASES BY WATER AND OTHER LIQUIDS</i> | 70 |
| FIGURA 9 – REPRESENTAÇÕES DE JOHN DALTON PARA OS ÁTOMOS DO GÁS HIDROGÊNIO (1), GÁS NITROSO (2), GÁS OXIGÊNIO (3), AZOTO (4), E O HIDROGÊNIO EM CONTATO COM OS ÁTOMOS DE NITROGÊNIO (5). | 89 |
| FIGURA 10 – ILUSTRAÇÕES DE DIFERENTES TIPOS DE ÁTOMOS SIMPLES SE COMBINANDO PARA FORMAR UM ÁTOMO COMPOSTO. | 90 |
| FIGURA 11 – DIÂMETRO DAS ESFERAS DE CALÓRICO DOS 16 GASES EXAMINADOS POR DALTON..... | 92 |
| FIGURA 12 – ILUSTRAÇÕES DOS 16 DIFERENTES ÁTOMOS LISTADOS POR DALTON COM SUAS ESFERAS DE CALÓRICO..... | 93 |
| FIGURA 13 – DIÂMETROS RELATIVOS DOS ÁTOMOS DE VÁRIOS GASES CALCULADOS POR DALTON, UTILIZANDO A ÁGUA COMO PADRÃO | 94 |
| FIGURA 14 – FRONTISPÍCIO DO <i>A NEW SYSTEM OF CHEMICAL PHILOSOPHY</i> , PUBLICADO EM 1808 | 98 |
| FIGURA 15 – SÍMBOLOS E DIAGRAMAS CRIADOS POR DALTON PARA REPRESENTAR OS ÁTOMOS SIMPLES E OS ÁTOMOS COMPOSTOS | 99 |
| FIGURA 16 – RECORTE DA FIGURA 15, MOSTRANDO ESPECIALMENTE OS ÁTOMOS COMPOSTOS 35, 36 E 37 DO DIAGRAMA DE DALTON. | 104 |
| FIGURA 17 – ESQUEMA FEITO POR DALTON EM SEU CADERNO DE ANOTAÇÕES, PARA ENTENDER A COMPOSIÇÃO DO ÉTER, AGOSTO DE 1804. | 106 |
| FIGURA 18 – REPRESENTAÇÃO DE ISÔMEROS POR DALTON E THOMSON | 107 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 19 – LOUIS JOSEPH GAY-LUSSAC 1778-1850 | 109 |
| FIGURA 20 – LORENZO ROMANO AMEDEO CARLO AVOGADRO 1776-1856 | 109 |
| FIGURA 21 – GAY-LUSSAC E BIOT EM UM BALÃO - 1804..... | 110 |
| FIGURA 22 – TABELA DE DENSIDADES DE VAPOR DE GAY-LUSSAC. | 117 |
| FIGURA 23 – DIAGRAMAS DE VOLUMES DE GAUDIN..... | 127 |
| FIGURA 24 – TABELA DE CANNIZZARO PARA DEDUZIR O PESO ATÔMICO DO HIDROGÊNIO | 133 |
| FIGURA 25 – STANISLAO CANNIZZARO 1826-1910 E LOTHAR MEYER 1830-1895..... | 133 |
| FIGURA 26 – JEAN BAPTISTE DUMAS 1802-1870 | 139 |
| FIGURA 27 – ANÁLISE DO ÁLCOOL (ETANOL) E DO ÉTER SULFÚRICO (ETOXI-ETANO) REALIZADA POR DUMAS E BOULLAY, 1827 | 144 |
| FIGURA 28 – COMPOSIÇÃO DO ÁCIDO SULFOVÍNICO NO MESMO ARTIGO DE 1827..... | 145 |
| FIGURA 29 – TABELA DE CLASSIFICAÇÃO DE DUMAS E BOULLAY DE 1828. | 147 |
| FIGURA 30 – JUSTUS VON LIEBIG 1803-1873 | 148 |
| FIGURA 31 – FRAGMENTO DO ARTIGO DE 1834 SOBRE A OXIDAÇÃO DO ÁLCOOL PELA SUBSTITUIÇÃO DOS HIDROGÊNIOS DO RADICAL OLEFIANTE POR OXIGÊNIO. | 158 |
| FIGURA 32 – AUGUSTE LAURENT 1807-1853 | 159 |
| FIGURA 33 – NÚCLEO FUNDAMENTAL DE LAURENT | 160 |
| FIGURA 34 – DUMAS, INTRODUÇÃO DO “TIPO QUÍMICO” 1839..... | 166 |
| FIGURA 35 – CHARLES FRÉDÉRIC GERHARDT 1816-1856 | 168 |
| FIGURA 36 – RECORTE DA TABELA DE CLASSIFICAÇÃO DE GERHARDT DE 1843 | 172 |
| FIGURA 37 – TIPOS QUÍMICOS APRESENTADOS POR GERHARDT NO ARTIGO DE 1851..... | 174 |
| FIGURA 38 – FRIEDRICH AUGUST KEKULÉ 1829-1896..... | 178 |
| FIGURA 39 – ALEKSANDR BUTLEROV 1828-1886 | 178 |
| FIGURA 40 – REFERÊNCIA DO ARTIGO DE 1850 DE WILLIAMSON..... | 185 |
| FIGURA 41 – REAÇÃO DO ÁLCOOL, DE ACORDO COM LAURENT, 1850 | 186 |
| FIGURA 42 - FÓRMULAS TIPO ÁGUA PARA O ÁLCOOL E PARA O ÉTER | 187 |
| FIGURA 43 – REAÇÃO DO ÁLCOOL, DE ACORDO COM LIEBIG, 1850 | 187 |
| FIGURA 44 – REAÇÕES PROPOSTAS POR BENFEY, DE ACORDO COM LIEBIG, | 188 |
| FIGURA 45 – FÓRMULA TIPO DO ÁCIDO FOSFÓRICO | 189 |
| FIGURA 46 – FÓRMULA TIPO DO ÁCIDO HIPOSSULFÚRICO | 189 |
| FIGURA 47 – ESQUEMA DE KEKULÉ PARA AS REAÇÕES DE 1854..... | 191 |
| FIGURA 48 – FÓRMULAS “SALSICHAS” DESENVOLVIDAS POR KEKULÉ..... | 198 |
| FIGURA 49 – WISLICENUS E SUA FÓRMULA DO ÁCIDO LÁTICO | 214 |

| | |
|--|-----|
| FIGURA 50 – FÓRMULAS DE CRUM BROWN PARA REPRESENTAR OS ISÔMEROS ETILENO E ETILIDENO | 215 |
| FIGURA 51 – ILUSTRAÇÕES DE VAN'T HOFF NO ARTIGO DE 1874 | 221 |
| FIGURA 52 – JAMES CLERK MAXWELL 1831-1879..... | 232 |
| FIGURA 53 – TABELA DE RICHTER DE MASSAS DE ÁCIDOS E DE BASES QUE SE EQUIVALEM. | 253 |
| FIGURA 54 – GRÁFICO DE PADRÃO DAS FORÇAS DE UM ÁTOMO DE BOSCOVICH..... | 260 |
| FIGURA 55 – APARELHAGEM DE ANÉIS DE FUMAÇA DE TAIT - 1867 | 263 |
| FIGURA 56 – PESOS ATÔMICOS OU EQUIVALENTES PUBLICADOS PELOS QUÍMICOS CONTEMPORÂNEOS DE DALTON E PELA IUPAC, EM 1971 | 272 |
| FIGURA 57 – BENJAMIN COLLINS BRODIE 1817-1880..... | 284 |
| FIGURA 58 – ALEXANDER W. WILLIAMSON 1824-1904..... | 284 |
| FIGURA 59 – CHARLES ADOLPHE WÜRTZ 1817-1884 | 296 |
| FIGURA 60 – MARCELLIN BERTHELOT 1827-1907 | 296 |
| FIGURA 61 – LUDWIG EDUARD BOLTZMANN 1844-1906 | 303 |
| FIGURA 62 – FRIEDRICH WILHELM OSTWALD 1853-1932..... | 303 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação

A presente tese propõe que a construção do conhecimento na Química Orgânica foi relevante para a aceitação da hipótese atômica de forma realista. Com este objetivo, analisa-se o papel representado pela hipótese atômica nas teorias da Química Orgânica e demonstra-se como átomos e moléculas vão adquirindo realidade física por meio destas teorias. Mostra-se que até o surgimento da Química Estrutural seguida por Friedrich August Kekulé (Alemanha, 07/09/1829 – 13/07/1896), Jacobus Henricus van't Hoff (Holanda, 30/08/1852 – Alemanha, 01/013/1911) e Joseph Achille Le Bel (França, 21/01/1847 – 06/08/1930), hipóteses de arranjos de átomos no espaço eram estéreis, assim como uma química não-atômica seria uma possibilidade. O conhecimento de fenômenos como a isomeria e a assimetria dos cristais, assim como a teoria das substituições, e a teoria cinética dos gases, apontavam, no entanto, para a realidade dos átomos e a necessidade de se considerar seu arranjo espacial.

Entidades hipotéticas ou modelos são aceitáveis em ciência quando o seu uso conduz à explicação de um amplo espectro de fenômenos e a fazer predições, ou quando ajuda a fazer descobertas ou quando auxilia no ensino de um assunto. Isto é, tais modelos ou hipóteses deveriam ter valor explicativo, heurístico ou mesmo expositivo. Na primeira metade do século XIX, a hipótese de uma constituição atômica não possuía estas vantagens de um modo evidente. A partir do surgimento da Química estrutural nas décadas de 1860-70, estas vantagens tornaram-se aparentes.

A linha conceitual adotada no trabalho privilegiou um percurso que opta pela apresentação das teorias da Química Orgânica que são consideradas importantes para este estudo, tendo em vista a natureza da explicação contida nestas. O período de tempo estudado, com este objetivo, está compreendido entre 1808 e 1895. A partir de 1897 com o trabalho de J. J. Thomson (Inglaterra, 18/12/1856 – 30/08/1940) seguiram-se os trabalhos de Einstein (Alemanha, 14/03/1879 – EUA, 18/04/1955) em 1905 e Jean Baptiste Perrin (França, 30/09/1870 – EUA, 17/04/1942) em 1906 que confirmaram a realidade atômica.

Veremos que a hipótese atômica nem sempre foi necessária à formulação de teorias na Química Orgânica, como já foi apontado por alguns historiadores como, por exemplo: Duhem (2002), Klein (2003), Needham (2004a e 2004b) e Chalmers (2005).

A apresentação das teorias segue uma relativa cronologia, embora, um mesmo espaço de tempo possa ser percorrido mais de uma vez, com o propósito de discutir teorias de uma mesma época separadamente, analisando seus motivadores e seus desdobramentos. O atomismo químico e o atomismo físico podem ser comparados a partir das teorias da Química Orgânica e da teoria cinética dos gases na Física. O papel representado pela hipótese atômica na construção das teorias é analisado quando as teorias são apresentadas e discutidas, sempre que possível a partir de fontes primárias. A teoria cinética dos gases parte de um pressuposto específico sobre a constituição da matéria, enquanto nas teorias da Química Orgânica, átomos e moléculas são requeridos pelas teorias, como uma inferência à melhor explicação. A teoria estrutural e a teoria cinética dos gases se desenvolveram quase simultaneamente, e seus sucessos e fracassos em explicar e prever novos fatos implicará os muitos aspectos discutidos nos famosos debates atômicos.

Há razões para ser precavido ao afirmar que o atomismo foi responsável pelo crescimento da Química Orgânica e é necessário elaborar com mais cuidado, em que extensão o avanço na Química Orgânica contribuiu para a aceitação do atomismo. (CHALMERS, 2005, p. 21).

1.2 Estrutura e Desenvolvimento

No primeiro capítulo, **Introdução**, após a apresentação dos objetivos e da estrutura da tese, apresenta-se os diferentes papéis que uma hipótese pode representar na construção de teorias científicas.

No segundo capítulo, A Construção do Conhecimento em Química, discute-se a natureza do conhecimento na Química, herdeira da Filosofia Natural e da História Natural. A Química de Plantas e Animais ou Química Orgânica, estreitamente ligada à área farmacêutica, se desenvolveu na tradição da História Natural, e a identificação e classificação das substâncias “naturais” se apoiaram nos seus critérios.

Os critérios de identificação e classificação das substâncias de plantas e animais, os problemas taxonômicos, o limite entre a História Natural e a Química Orgânica, o conceito de substância orgânica, o espectro completo dos objetos

pesquisados e a metodologia empregada são analisados e comparados tomando-se como referência o período anterior a 1827, e a Química do Carbono, após 1840.

A afirmação de Marcellin Pierre Eugène Berthelot (França, 25/10/1827 - 18/03/1907) “A Química cria seu objeto”¹ é extremamente pertinente à cultura experimental da Química Orgânica após 1840, isto é, não se trata mais de uma ciência observacional como a História Natural, mas “se assemelha à Arte” nas suas próprias palavras.

O amplo uso das fórmulas empíricas “berzelianas” é operacionalmente demonstrado deixando evidente que o seu uso não implicava o comprometimento com uma teoria atômica. Estas fórmulas foram empregadas, a partir dos anos 1820, para representar os compostos não só como uma tradução da proporção em volumes da análise quantitativa gravimétrica, mas como ferramentas no papel para modelar fórmulas de constituição. Finalmente, discuto a transformação ocorrida no período compreendido entre 1827 e 1840, que segundo Klein, não corresponde a uma revolução científica no sentido “kuhniano”, mas pode ser vista como uma lenta “metamorfose de uma tradição”. (KLEIN, 2003, p. 223).

Ainda neste capítulo, o legado da Filosofia Natural para as teorias da matéria é considerado através da Questão 31 do *Opticks*. Esta subseção se articula diretamente com o terceiro capítulo, **O Atomismo de Dalton**, no qual a teoria atômica de John Dalton (Inglaterra, 06/09/1766 – 27/07/1844) é exposta a partir dos seus estudos sobre os gases na atmosfera. Dalton reformulou a idéia original de Antoine-Laurent Lavoisier (França, 26/08/1743 - 08/05/1794), que admitia uma repulsão universal dos calóricos, restringindo a repulsão às partículas de mesma identidade química.

Juntamente com as pesquisas sobre a atmosfera, Dalton iniciou seus estudos com os óxidos do nitrogênio e a lei das proporções múltiplas foi então uma consequência destes estudos. Os átomos de Dalton são especificamente diferentes para cada tipo de substância, possuindo diferentes qualidades, aspecto que está mais de acordo com a tradição das *minima naturalia*, porém, Dalton também se referia aos átomos como partículas sólidas e indivisíveis.

¹ Berthelot, 1860, *Chimie Organique fondée sur la synthèse*. Citado por Klein (2003, p. 66).

As várias versões para a origem da teoria atômica de Dalton são apresentadas e a versão de Locke é comentada com mais detalhes, como veremos, por oferecer uma coerência maior entre o homem Dalton, seus pressupostos filosóficos, sua formação – sua imagem de natureza - e sua produção científica.

A criticada arbitrariedade das suas “regras de simplicidade” se encontra fundamentada na repulsão das esferas de calórico de átomos semelhantes. Dalton resolve a falha das regras em não especificar qual composto tem a fórmula mais simples nos casos de proporções múltiplas associando evidências químicas e físicas, como a densidade de vapor, para fazer suas escolhas.

Dalton oscilou em relação à hipótese de Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro di Quaregua e di Cerreto (Itália, 09/08/17776 – 09/07/1856) de que volumes iguais de gases diferentes continham o mesmo número de partículas. Como veremos, enquanto a primeira teoria de mistura de gases parece considerar esta hipótese, a sua segunda teoria da atmosfera postulava que os átomos dos diferentes elementos possuíam tamanhos diferentes, o que era incompatível com a hipótese de volumes iguais – números iguais.

Como os átomos de Demócrito de Abdera (Grécia, cerca de 460 a.C. – 370 a.C.), os átomos de Dalton eram fisicamente e quimicamente indivisíveis, porém, o átomo de Dalton tinha mais afinidade com a concepção de *minima naturalia*², o que provocou críticas dos partidários da unidade da matéria. As críticas ao átomo de Dalton eram, também, de natureza experimental (determinação dos pesos atômicos), somada a argumentos metodológicos e epistemológicos ocasionais contra entidades inobserváveis. Jöns Jacob Berzelius (Suécia, 20/08/1799 – 07/08/1848), Jean Baptiste André Dumas (França, 14/07/1800 – 11/04/1884), Humphry Davy (Inglaterra, 17/12/1778 – Suíça, 29/05/1829), William Hyde Wollaston (Inglaterra, 06/08/1766 – 22/12/1828), Thomas Thomson (Escócia, 12/04/1773 – 02/07/1852) ou William Prout (Estados Unidos, 15/01/1785 – 09/04/1850) aceitaram em alguma medida ou rejeitaram a teoria atômica de Dalton, mas por diferentes razões.

² Dalton segue a linha da teoria tradicional corpuscular do século XVII e da sua precursora, a teoria da mínima aristotélica, que admitiam partículas especificamente diferentes para cada tipo de matéria. As menores partículas de uma substância são iguais entre si e são diferentes das menores partículas de outra substância. (VAN MELSEN, 1960, p. 136).

As críticas à teoria são discutidas ao final do capítulo juntamente com uma interpretação sobre o significado dos símbolos de Dalton e sobre seus diagramas: diferentemente das fórmulas berzelianas, seus símbolos estão fortemente comprometidos com a sua teoria e os seus diagramas servem tanto para Dalton raciocinar, quanto para divulgar sua teoria atômica, visto que foi um palestrante muito ativo.

Na primeira metade do século XIX, átomo e molécula se confundiam no que diz respeito às substâncias simples. Esta confusão só foi eliminada a partir da aceitação da hipótese de Avogadro, incluindo a dedução de que as moléculas integrantes se dividiam nas transformações químicas, o que explicava, por sua vez, as reações de substituição. A hipótese de volumes iguais-números iguais é apresentada no quarto capítulo, **A Hipótese de Avogadro e o Conceito de Molécula**, juntamente com a lei dos volumes de gases que se combinam de Joseph Louis Gay-Lussac (França, 06/12/1778 – 09/05/1850). A lei dos volumes foi extremamente importante, pois permitia um caminho alternativo aos pesos atômicos para determinar a fórmula empírica em volumes, desde que a densidade de vapor de cada constituinte e a do composto fossem conhecidas e sua composição gravimétrica determinada experimentalmente. Foi também o ponto de partida para Avogadro formular sua hipótese de 1811, porém, a idéia de que moléculas integrantes se dividiam, para explicar as reações com a seguinte proporção em volume 1:1:2, como na síntese do óxido nítrico, foi considerada *ad hoc* pelos químicos do período.

De acordo com Brooke (1995) e Fisher (1982), a hipótese de Avogadro foi considerada “suspeita” e não rejeitada pelos químicos da época, pois ela não poderia ser testada. Além do mais, tratava-se de uma hipótese dedutiva, o que não estava de acordo com a Química marcadamente indutiva da primeira metade do século XIX. A partir de 1840, a idéia de moléculas elementares divisíveis tornou-se útil, particularmente pelo mecanismo de substituição proposto para algumas reações químicas. Posteriormente, os trabalhos de Rudolf Clausius (Polônia, 02/01/1822 – Alemanha, 24/08/1888) e James Clerk Maxwell (Escócia, 13/06/1831 – Inglaterra, 05/11/1879) contribuíram para a aceitação da hipótese. Estes e outros aspectos relacionados à hipótese de 1811 como: o uso da hipótese na determinação dos pesos atômicos e as anomalias associadas à submolecularidade, a natureza da hipótese, sua gradual aceitação e os possíveis fatores que retardaram a sua aceitação são discutidos neste capítulo.

Em seu influente artigo sobre a formação do éter comum, publicado em 1797, Antoine François Fourcroy (França, 15/06/1775 – 16/12/1809) e Louis Nicolas Vauquelin (França, 16/05/1763 – 14/11/1829) observaram que “a preparação do éter é uma operação farmacêutica complicada, cujos resultados são tão bem conhecidos, quanto é obscura a sua teoria”.³ Fourcroy e Vauquelin apontaram o fato de que o conhecimento empírico dos farmacêuticos precedeu as pesquisas teóricas dos químicos nas academias. A teoria de formação do éter comum, isto é, a reconstrução e a explicação das reações invisíveis subjacentes ao nível fenomenológico das operações eram ainda um campo aberto à pesquisa, embora os produtos da sua manufatura fossem conhecidos dos farmacêuticos e químicos. Os químicos acadêmicos, então, repetiram, variaram e estenderam os processos de produção dos farmacêuticos para atingir sua meta explicativa e melhorar a teoria de formação existente e talvez o seu processo de produção.

O quinto capítulo, **Da Teoria Dualística à Teoria Unitária na Química Orgânica**, está dividido em teorias binárias e teorias unitárias dos compostos orgânicos. A teoria do éter de Dumas deu início às teorias de constituição binária e aos sistemas de classificação das substâncias.

Como se sabe atualmente, o álcool comum é um composto bastante reativo podendo, ao reagir com ácido sulfúrico, formar eteno ou éter comum, dependendo das condições de temperatura e quantidades de reagentes. Além disso, o álcool reage por substituição com outros ácidos como o ácido nítrico, o acético, o benzóico e o oxálico para formar ésteres, que na época eram também incluídos como *éteres*, de forma análoga à formação de sais inorgânicos. Todos estes éteres tiveram sua fórmula de constituição binária em função do gás olefiante. Com este radical, Dumas e Pierre François G. Boullay (França, 27/04/1777 – 1858) classificaram, analogamente aos sais de amônio, vários compostos orgânicos de alguma forma relacionados com o álcool e, conseqüentemente, com o éter.

Justus Liebig (Alemanha, 12/05/1803 – 18/04/1873) formulou a teoria dos radicais que se insere no escopo de constituição binária e dualística. Em torno dos anos

³ Fourcroy, 1797 citado por Klein (2003, p. 89).

1830, quando foi possível expressar a constituição do óleo de amêndoas amargas em função do radical benzoíla, Berzelius estendeu a sua teoria dualística aos compostos orgânicos, em função da sua constituição binária. Berzelius viu no radical um exemplo singular que mostrava que a Química Orgânica e a Química Inorgânica obedeciam às mesmas leis de composição e, com isso, a unidade da teoria eletroquímica estaria preservada. Pode-se dizer que a teoria dos radicais foi a forma pela qual a teoria dualística se expressou na Química Orgânica.

Radicais eram substâncias que, em princípio, poderiam ser isoladas, exatamente como os elementos eram isolados a partir dos compostos inorgânicos. Na prática, isso se mostrou impossível e os radicais eram *descobertos* pela manipulação de fórmulas no papel. Segundo Benfey, a Química foi invadida por radicais nos anos 1830. (BENFEY, 1975). As fórmulas dos radicais variavam de pesquisador para pesquisador, pois o peso atômico adotado por cada um deles para um mesmo elemento era diferente. O conceito de radical era um meio de representar a composição em proporções químicas, e, portanto, não estava vinculado a qualquer tipo de atomismo.

Em 1834, ao sintetizar o cloral, Dumas formulou sua teoria das substituições. Nesta teoria, os componentes de um radical complexo podiam ser substituídos por seus equivalentes. As reações de substituição levaram ao questionamento da explicação em termos de dualismo eletroquímico e de uma constituição binária dos compostos orgânicos.

As dificuldades que surgiram ao se tentar aplicar a teoria eletroquímica às reações de substituição foram ressaltadas por Laurent nos anos 1830 e resultaram em uma concepção unitária dos compostos orgânicos com a teoria do “radical fundamental” e do “radical derivado”, mais tarde conhecida como teoria do núcleo, uma vez que o termo radical estava fortemente associado a uma concepção binária de constituição.

Auguste Laurent (França, 14/09/1808 – 15/04/1853) estudou as reações do naftaleno de 1830 a 1832, concluindo que o naftaleno formava vários derivados tanto por substituição quanto por adição. O naftaleno foi considerado então um radical fundamental que poderia ser alterado para formar vários radicais derivados. O fator mais importante neste esquema não era a identidade do átomo, mas sua posição, pois, as alterações que se seguiam destes dois tipos de reações indicavam que algumas ocorriam no interior do radical e outras no seu exterior.

Dumas identificou anomalias na abordagem eletroquímica dos compostos orgânicos desde 1838. Finalmente adotou as idéias unitárias, influenciado em parte pelas pesquisas de Laurent, rejeitando completamente a teoria dualística nos anos 1840. Em 1839, Laurent, Dumas e Liebig já estavam tacitamente propondo rejeitar a então aceita definição dualístico-eletroquímica de um radical como eletropositivo ou porção hidrocarboneto de uma molécula e substituí-la por uma definição mais operacional.

Dumas afirmou que os compostos químicos deviam ser considerados como estruturas unitárias, em vez de moléculas binárias. As moléculas não deviam ser cortadas em duas partes antagônicas, dependentes da natureza dos seus constituintes opostos, mas deviam ser entendidas como compostos orgânicos inteiros, onde a posição e não a natureza dos componentes era de importância fundamental. Esta nova abordagem corporificou-se na teoria dos tipos.

Essa atitude pode ser interpretada como uma atitude fisicalista ⁴ e um triunfo do ponto de vista relacional sobre o ponto de vista substancialista. O conceito de fórmulas racionais é um conceito fundamentalmente fisicalista, pois o arranjo físico dos átomos era considerado um determinante mais importante das propriedades do que a natureza material dos próprios átomos. Durante os anos 1840, a comunidade científica européia foi abandonando o conceito de constituição binária ao mesmo tempo em que o conceito de substituição tornou-se uma marca da química experimental.

É interessante ressaltar que o princípio da classificação de Laurent não foi a conservação do número total de equivalentes, como era para Dumas, mas a conservação do núcleo fundamental e conseqüentemente a conservação do número de átomos de carbono no composto. Este critério era muito mais frutífero, como sabemos.

Charles Frédéric Gerhardt (França, 21/08/1816 – 19/08/1856) mostrou-se comprometido com a teoria unitária e formulações moleculares desde o início. Seu primeiro trabalho contém a importante idéia de que todos os compostos orgânicos deviam ser considerados como hidrocarbonetos no qual o hidrogênio foi substituído por

⁴ A tradição fisicalista ou reducionista deriva da mecânica newtoniana e a explicação química se faz por meio de forças de atração entre partículas duras, impenetráveis, maciças e homogêneas, que se opõe à tradição materialista, não-reducionista ou empirista cuja natureza da explicação reside na presença de certos componentes materiais ou elementos.

vários substituintes.⁵ A relação entre a temperatura de ebulição e o número de carbonos no composto foi o germe das idéias de séries homólogas nos anos 1840. Gerhardt argumentava que somente fórmulas moleculares unitárias podiam ser usadas para o propósito da classificação. Em 1851, Gerhardt e Gustave Charles B. Chancel (França, 18/01/1822 – 05/08/1890) publicaram seus primeiros ensaios sobre o que seria a teoria dos tipos. Usando fórmulas sinópticas como expressões de “equações químicas resumidas” e de relações de classificação, este artigo é uma síntese elegante da visão de Laurent sobre a notação da fórmula, da visão de constituição das aminas de August Wilhelm Hofmann (Alemanha, 08/04/1818 – 02/05/1892) – o grupo da amônia, da visão de constituição do álcool de Alexander William Williamson (Inglaterra, 01/05/1824 – 06/05/1904) – o grupo da água, da visão de constituição dos hidrocarbonetos – o grupo do hidrogênio e do conceito de homologia do próprio Gerhardt com a ressalva de que “a determinação da constituição de um corpo não significava indicar o arranjo molecular dos elementos que o compõe”. (ROCKE, 1984, p. 225).

No sexto capítulo, **Os conceitos de Valência e de Estrutura Química**, o conceito de valência ou valor de substituição é apresentado a partir das suas duas vertentes na Química orgânica: a busca dos radicais e a teoria dos tipos. As fórmulas em “tipo” implicavam que tanto os elementos como os radicais possuíam um valor de substituição ou de combinação determinado. Em 1849, Adolph Wilhelm Hermann Kolbe (Alemanha, 27/09/1818 – 25/11/1884) e Edward Frankland (Inglaterra, 18/01/1825 – Noruega, 09/08/1899) separadamente isolaram etano e butano, respectivamente, de acetato de potássio e iodeto de etila, supondo que se tratasse dos radicais orgânicos metil e etil. No espaço de três anos, Frankland e Kolbe tinham isolado o que eles pensavam ser quatro radicais orgânicos: metil etil, valil e amil. A observação da combinação de radicais orgânicos com metais levou Frankland ao conceito de capacidade de combinação, ou como ficou estabelecido posteriormente – valência.

A síntese do éter a partir do álcool, por Williamson, em 1850, e sua habilidade para sintetizar éteres simétricos e mistos em 1851 forneceu evidências para a concepção unitária dos compostos orgânicos e para a idéia de que o oxigênio podia se unir a dois

⁵Gerhardt, 1838 citado por Fisher (1973b, p. 209)

radicais, sendo, portanto, dibásico. Williamson também propôs dobrar o tipo água para explicar as propriedades e a constituição de ácidos dibásicos. Odling, em um importante artigo de 1854, forneceu a generalização da noção casual de basicidade de Williamson. William Odling (Inglaterra, 05/09/1829 – 17/02/1921) sugeriu inclusive uma notação para que o “valor de substituição” pudesse ser convenientemente representado. Nos anos 1850, Kekulé desenvolveu uma concepção análoga a do oxigênio para o nitrogênio - trivalente e para o carbono – tetravalente. O tipo gás dos pântanos ⁶ é de 1857. Posteriormente, ele apontou que se os átomos de carbono fossem mantidos juntos formando uma cadeia, a estrutura molecular detalhada de muitos compostos orgânicos bem conhecidos poderia ser formulada. A teoria da estrutura química tem, portanto, sua origem na aplicação da valência aos compostos orgânicos.

A teoria da estrutura foi, sem dúvidas, bem sucedida ao fornecer um conjunto de axiomas para classificar e organizar o número crescente de compostos orgânicos, ainda na sua forma inicial.

As reações de substituição, as fórmulas tipo levaram à teoria da valência e, também, à representação gráfica de ligações atômicas, antes mesmo de este conceito ser formulado.

A partir de 1870, o conceito de valência associou-se ao de periodicidade e passou a ser empregado nos campos acadêmico e didático. Estruturas em duas dimensões de Alexander Crum Brown (Escócia, 26/03/1838 – 28/10/1922), Charles Adolph Wurtz (França, 26/11/1817 – 12/05/1884), Aleksandr Michailovich Butlerov (Rússia, 06/09/1828 – 17/08/1886) e Kekulé eram usadas para explicar as complexidades dos compostos alifáticos e aromáticos tão bem quanto alguns casos de isomeria.

O fenômeno da isomeria já era bem conhecido dos químicos em 1830 e os isômeros foram imediatamente compreendidos como compostos com fórmulas empíricas idênticas, mas com fórmulas racionais diferentes. Van't Hoff também quis explicar a existência de isômeros usando a diferença no arranjo dos átomos em uma molécula, mas, de modo inédito, van't Hoff supôs que o arranjo era um arranjo espacial,

⁶ metano – CH₄

em vez de meramente a sequência de conexões entre os átomos, e que o arranjo espacial estava diretamente relacionado às fórmulas estruturais, que se tornaram imagens “icônicas”. (RAMBERG, 2003, p. 59).

Van't Hoff acreditava que as características físicas das moléculas podiam ser inferidas a partir das fórmulas estruturais supondo o arranjo tetraédrico das valências em cada átomo de carbono. Ele pôde, então, traduzir a estrutura química da molécula em sua forma física e a base epistemológica para essa afirmativa era semelhante àquela da teoria da estrutura original – a habilidade para explicar os casos de isomeria. No capítulo **A Química em Três Dimensões**, o surgimento dos compostos isômeros e sua explicação inicial é apresentada em termos do arranjo plano. A associação da cristalografia com a Química é mostrada através das relações estabelecidas por Laurent que orientaram Louis Pasteur (França, 27/12/1822 – 28/09/1895) na sua pesquisa com o grupo dos derivados do ácido tartárico.

A questão efetivamente surgiu com os estudos de Pasteur sobre o tartarato duplo de sódio e amônio e o paratartarato duplo de sódio e amônio, de mesma composição e idênticos em todos os aspectos físicos, exceto, no que diz respeito à atividade óptica, e a decorrente identificação do fenômeno da isomeria óptica, por Pasteur, em 1848. A pesquisa de Johannes Adolf Wislicenus (Alemanha, 24/06/1835 – 05/12/1902) sobre os quatro isômeros do ácido láctico e a existência de somente duas possibilidades de representação, somadas às pesquisas de Kekulé com o ácido málico e seus derivados isômeros, o ácido maleico e o ácido fumárico, resultaram em mais isômeros absolutos que apontavam para a necessidade de se considerar seus arranjos no espaço. Van't Hoff e Le Bel publicaram artigos quase ao mesmo tempo correlacionando a atividade óptica com o carbono assimétrico, entretanto, as duas teorias eram diferentes quanto às questões que elas se propunham responder, isto é, diferem quanto a sua origem e abordagem como nas próprias palavras de van't Hoff: “No todo, o artigo de Le Bel e o meu estão de acordo, embora as concepções não sejam as mesmas. Historicamente a diferença se resume ao fato de que o ponto inicial de Le Bel foi a pesquisa de Pasteur e o meu a de Kekulé” (HOFF, 1898, p. 2). Como veremos, isto significa que van't Hoff permaneceu na tradição química da teoria da estrutura enquanto Le Bel era herdeiro de uma tradição mais antiga que mantinha a conexão entre forma cristalina e propriedades químicas e físicas. Discute-se ainda o significado do tetraedro e as críticas à hipótese de van't Hoff.

No oitavo capítulo, **A Hipótese Atômica na Física**, a visão de natureza discreta da matéria na Física e o uso da hipótese atômica de modo heurístico são apresentados na tese através da teoria cinética dos gases. O programa de explicação mecânica por meio de partículas colidindo no vazio é tão relevante quanto o programa das teorias do *continuum*, que se desenvolveu na segunda metade do século XIX.

O calórico, na teoria material do calor, foi sendo abandonado juntamente com os outros fluidos sutis e hipotéticos no início do século XIX. A transição para a concepção de calor como movimento das partículas da matéria se deu através da teoria ondulatória do calor durante o período entre 1830 e 1850, principalmente devido ao sucesso da teoria ondulatória da luz com Augustin-Jean Fresnel (França, 10/05/1788 – 14/07/1827) e Thomas Young (Inglaterra, 13/06/1773 – 10/05/1829) e da identificação entre luz e calor radiante.

A partir do final dos anos quarenta, ocorreu uma retomada da teoria cinética dos gases e foi estabelecida a concepção de calor como movimento molecular sem o papel essencial do éter como meio transmissor das vibrações de um átomo para outro.

Outros programas de pesquisa, como a termodinâmica fenomenológica e o energetismo, não admitiam suposições acerca do que não é observável, como os átomos, e se confrontaram com a teoria cinética dos gases.

O atomismo químico era, entretanto, baseado em suposições diferentes das partículas dos físicos, que correspondiam, simplesmente, às partículas indivisíveis. O congresso de Karlsruhe, em 1860, trouxe o reconhecimento da hipótese de Avogadro de 1811 e da sua utilidade para a determinação de pesos atômicos por intermédio de Cannizzaro, o que reforçou o status conceitual da teoria atômica química.

Em 1857, sete anos após ter estabelecido o princípio da equivalência entre calor e trabalho, Clausius publicou seu primeiro artigo sobre a teoria cinética dos gases e no seu desenvolvimento, ele empregou argumentos probabilísticos. Maxwell elaborou o tratamento dado por Clausius à velocidade molecular média, recusando originalmente o conceito de média ao empregar uma análise estatística da distribuição de velocidades na sua *Illustrations of the Dynamical Theory of Gases*, em 1860. Em 1867, Maxwell substituiu o termo dinâmico por cinético, sob a influência do *Treatise on Natural Philosophy* (1867), de Peter G. Tait (Escócia, 28/04/1831 – 04/07/1901) e William Thomson (Irlanda, 26/06/1824 – Escócia, 17/12/1907). Com esse tratado, William

Thomson e Tait visavam estabelecer as bases de uma nova ciência física e de uma teoria dinâmica da matéria que representaria uma unidade dos fenômenos físicos. Maxwell refinou a sua teoria no *On the Dynamical Theory of Gases*, de 1866. A teoria cinética dos gases forneceu importantes evidências da natureza discreta da matéria e acumulou sucessos, como a dedução teórica de algumas leis já determinadas anteriormente, como a lei de Boyle e Mariotte, a lei das pressões parciais de Dalton, a lei da combinação dos volumes de Gay Lussac e a lei de Avogadro.

Os trabalhos de Maxwell, de Ludwig Boltzmann (Áustria, 20/02/1844 – Itália, 05/09/1906) e de outros, resultaram no que Maxwell costumava chamar de ciência molecular, baseada nas propriedades moleculares e na análise matemática do movimento molecular. A ciência molecular empregava também o método estatístico, além do método dinâmico ou “histórico”, tradicionalmente empregado no tratamento do contínuo. Isso acarretou uma discussão sobre a natureza do conhecimento gerado por esses dois métodos e os limites do método estatístico, que fornece uma certeza provável a respeito do caráter das previsões em vez de uma certeza absoluta, esta última fornecida pelo método dinâmico.

Entretanto, o programa cinético enfrentou sérias contradições e a principal delas foi a da razão entre o calor específico a volume constante e o calor específico a pressão constante que conflitava com o teorema fundamental do programa cinético: o teorema da equipartição da energia. Esse teorema estava em conflito com os dados experimentais obtidos sobre as propriedades térmicas de um gás. Para ajustar a teoria aos dados, era necessário impor restrições quanto aos movimentos internos das moléculas e os movimentos de vibração muitas vezes deviam ser desconsiderados. Essas restrições, porém, não eram coerentes com as informações fornecidas pela espectroscopia. As linhas espectrais eram o resultado de complexos movimentos moleculares de vibração, o que contradizia a exclusão destes movimentos no tratamento teórico do fenômeno (CAMEL, 2004, p. 4). Estas contradições foram destacadas pelos programas concorrentes como o energetismo e a termodinâmica fenomenológica.

Houve outras teorias concorrentes à hipótese atômica que são apresentadas no nono capítulo, **As Teorias Concorrentes e os Debates Atômicos**, tais como: a teoria do átomo de vórtices de éter de William Thomson em 1867, os átomos pontuais de Rudger Josef Boscovich (Croácia, 18/09/1711 – Itália, 13/02/1787) em 1745, a hipótese de William Prout (Inglaterra, 15/01/1785 – 09/04/1850) em 1815/1816, a Química-

matemática de Benjamin Collins Brodie (Inglaterra, 1817 – 24/11/1880) em 1867, o energetismo e o equivalentismo.

É interessante destacar que, no ano de 1867, duas teorias foram apresentadas com características extremamente diferentes, mas que mantinham algum tipo de intercâmbio com o fenômeno espectroscópico: o átomo de vórtices de W. Thomson e Química matemática de Brodie exposta no seu *Calculus*.

O fenômeno espectroscópico indicava que as vibrações moleculares eram a fonte do espectro e, após 1859, quando Robert Wilhelm Bunsen (Alemanha, 31/03/1811 – 16/08/1899) e Gustav Kirchhoff (Atual Kaliningrado, 12/03/1824 - Alemanha, 17/10/1887) demonstraram que havia uma invariável conexão entre certas raias do espectro e certos tipos de matéria, um forte indício para uma teoria atômica da matéria foi fornecido. O átomo seria a fonte da vibração; o que significava então, que o átomo deveria apresentar capacidade de vibração.

A teoria de W. Thomson descrita em *On Vortex Atoms* representa uma tentativa de integrar estas duas tendências filosóficas – discreto e contínuo – numa única visão de matéria e movimento. O modelo atômico de William Thomson está, portanto, inserido numa visão mecânica de natureza, que supõe que matéria em movimento é a base de todo fenômeno físico. Para William Thomson, a teoria do átomo de vórtice estava mais apta que a teoria dos átomos rígidos, “herdeiros de Lucrecio”, para explicar as raias espectrais, visto que seus átomos apresentavam capacidade de vibração: “Os únicos *átomos verdadeiros* eram os anéis de vórtice em um fluido perfeito”. (THOMSON, 1867).

A teoria dos átomos pontuais de Boscovich foi uma concepção dinamista da estrutura da matéria formulada no século XVIII, que influenciou Faraday direta ou indiretamente, seja em relação ao conceito de linhas de força, seja por propor uma alternativa à ação a distância que fosse coerente com as suas observações experimentais. Influenciou também Davy, um ferrenho partidário da unidade da matéria que nunca aceitou a teoria atômica de Dalton.

A hipótese de Prout de que os pesos atômicos são múltiplos inteiros do peso do hidrogênio, que é a matéria primordial, foi uma forte oponente a qualquer outra teoria da matéria no século XIX, sendo muito debatida e verificada experimentalmente nas décadas de cinquenta e sessenta. Naquela época, a concepção de unidade da matéria foi

fortemente influenciada pelo trabalho dos espectroscopistas que tinham recentemente começado a investigar o espectro dos corpos celestes. Foi sugerido que as altas temperaturas das estrelas e nebulosas podiam provocar a dissociação dos elementos terrestres em partículas mais simples. Norman Lockyer interpretou o aparecimento sucessivo de cada novo espectro como uma evidência para a decomposição progressiva dos átomos químicos em partículas cada vez mais simples. Brodie incorporou a interpretação de Joseph Norman Lockyer (Inglaterra, 17/05/1836 - 16/08/1920) à sua Química-matemática.

O energetismo desenvolveu-se de forma sofisticada entre 1860 e 1900 e foi, segundo Nye, a alternativa mais forte e mais plausível à hipótese atômica, conseguindo incluir os programas do *continuum* e de equivalentes antes do final do século. (NYE, 1976, p. 257).

Para os energetistas, a hipótese atomista era, no melhor dos casos, um artifício de cálculo útil, que conduzia a alguns resultados interessantes e até a um sistema de classificação proveitosa para os químicos, mas que não poderia ser, em caso algum, uma descrição verdadeira da natureza. Eles apontavam as contradições existentes entre os diferentes modelos de átomos propostos na época e argumentavam, em princípio, contra a própria idéia de átomo. As críticas feitas à hipótese atômica não se restringiam apenas a argumentos epistemológicos contra entidades inobserváveis, mas incluíam também uma atitude anti - mecanicista e anti - reducionista. Nas duas últimas décadas do século XIX, a crença de que todos os fenômenos da natureza podiam ser reduzidos às leis da mecânica desmoronou.

A crise na comunidade científica, na segunda metade do século XIX, não foi somente de evidência e interpretação, mas também de metodologia científica e epistemologia. (NYE, 1976, p. 246).

Durante o último terço do século XIX, houve recorrentes discussões sobre a natureza e a existência dos átomos. Na prática, muitos químicos se converteram à hipótese atômica na medida em que ela alcançava certo sucesso explicativo, mas isso não significava crer na existência real dos átomos. Após o congresso de 1860 em Karlsruhe, a crise que se estendeu levou aos debates de 1869 na Sociedade Química de Londres, ao de 1877 na Academia das Ciências de Paris e ainda ao encontro de 1895 em Lübeck, na Sociedade Germânica de Cientistas e Médicos. Estes debates são comentados no mesmo capítulo, **As Teorias Concorrentes e os Debates Atômicos**.

Como veremos, no desenvolvimento da Química Orgânica, a hipótese atômica não foi sempre uma hipótese necessária ou sequer desempenhou qualquer função nas

suas teorias, porém, como mostrou o próprio Williamson era possível uma conciliação de induções a seu favor e as mais significativas se assentavam em fornecer explicações e predições bem sucedidas para fenômenos misteriosos tais como a isomeria estrutural e a estereoisomeria como observou Boltzmann em 1875.

1.3 Papéis que a hipótese atômica representou nas teorias da Química Orgânica

Uma hipótese científica ou teoria pode desempenhar diferentes funções na mesma ocasião ou em ocasiões diferentes e dependendo da função que a hipótese desempenha representar um papel que pode ser real, heurístico ou ilustrativo. Uma hipótese científica é *realista* quando se concebe que ela tenha significação real ou existencial e quando se supõe que seja possível sua verificação experimental direta ou indiretamente. Uma hipótese *heurística* não tem significação existencial, mas é apenas sugestiva de experimentos futuros, de novas observações ou informações na articulação de um programa de pesquisa. Ainda assim o experimento é relevante. É meramente uma ferramenta ou instrumento de trabalho. Quando a hipótese é *expositiva* ou *ilustrativa*, o experimento não é importante, posto que se configura como um esquema pedagógico ou histórico, que nos ajuda a explicar os fenômenos do ponto de vista didático, como, por exemplo, o uso da hipótese atômica para simplificar o ensino de Química no livro de Stanislao Cannizzaro (Itália, 13/07/1826 – 10/05/1910), *Sunto di un Corso di Filosofia Chimica*, publicado em 1858. (NYE, 1976, p. 250). Mesmo com esta função, seu uso foi criticado pelos anti-atomistas, pois o conceito poderia ser transformado em algo ontológico por uma nova geração de estudantes.

De acordo com o que foi dito, entre os “atomistas” pode-se distinguir dois subgrupos: os verdadeiros atomistas para os quais o átomo tem uma existência real e os atomistas pragmáticos, para os quais o átomo é um artifício lógico ou uma hipótese de trabalho. Há ainda os que não identificam o átomo químico com o átomo físico, como Kekulé, em 1867:

A questão se átomos existem ou não [...] pertence antes à metafísica. Na Química nós temos apenas que decidir se a suposição de átomos é uma hipótese adaptável à explicação do fenômeno químico. [...] Declaro minha crença na existência de átomos químicos, desde que o termo seja compreendido para denotar aquelas partículas da matéria que não sofrem posterior divisão nas metamorfoses químicas. (KEKULÉ, 1867, p. 304).

Durante a primeira metade do século XIX e até mais adiante, há uma confusão quanto à terminologia e quanto à notação empregada. Átomo físico, átomo químico, molécula⁷ eram termos que possuíam significados diferentes. Para outros, a linguagem dos equivalentes era preferível àquela dos átomos e o uso dos pesos equivalentes⁸ era mais seguro. Os equivalentes eram vistos como quantidades empíricas e estavam mais de acordo com a filosofia positivista. A escolha dos pesos atômicos era arbitrária devido às suposições envolvidas na obtenção das fórmulas dos compostos, enquanto os equivalentes eram as verdadeiras unidades observadas da combinação. Esta concepção foi fortalecida pela descoberta de Michael Faraday (Inglaterra, 22/09/1791 – 25/08/1867) dos equivalentes eletroquímicos.

Pretendia-se chegar a um acordo sobre os pesos atômicos e sobre a terminologia empregada com o congresso de Karlsruhe em 1860.

Enquanto os químicos tentavam resolver suas diferenças por uma convenção, um debate sobre a realidade dos átomos se estabeleceu a partir de vários resultados obtidos naqueles últimos vinte anos (entre 1840 e 1860). A isomeria e a teoria das substituições em química orgânica, a assimetria dos cristais em cristalografia e a teoria cinética dos Gases sugeriam uma organização molecular e atômica. (BENSAUDE-VINCENT, 1991, p. 13).

Foi o desenvolvimento da teoria cinética que convenceu alguns químicos da identidade entre o átomo físico e o átomo químico. (CANNIZZARO, 1872, p. 26) e (WURTZ, 1881, p. 239). “Os químicos aparentemente só começaram a pensar mais seriamente sobre a possibilidade de estabelecer a condição ontológica do átomo ao seguir o trabalho dos físicos na teoria dos gases”. (NYE, 1976, p. 251).

No período compreendido entre 1860 e 1895, evidências experimentais contra a hipótese atômica se acumularam. A questão dos calores específicos e o fenômeno espectroscópico apontavam para um átomo com estrutura interna complexa, portanto incompatível com o átomo de Dalton e algumas vezes relacionado com a hipótese de Prout. Essas evidências, quando combinadas, tornavam a hipótese inconsistente. Muitos dos argumentos experimentais contra a interpretação realista da hipótese atômica tinham em comum a objeção a átomos físicos ou átomos-elementos indivisíveis em subunidades

⁷ Átomo físico se refere à partícula indivisível, átomo químico à menor quantidade de um corpo simples que pode participar de uma reação química, não necessariamente no sentido daltoniano e molécula à menor quantidade uma substância que é necessária empregar em uma reação química.

⁸ Pesos equivalentes correspondem às quantidades em massa que expressam a menor proporção em massa entre substâncias que reagem.

caracterizados por um peso e uma capacidade de vibração. Essa objeção era comum a físicos e a químicos.

A Química Orgânica difere da Química Inorgânica, uma vez que esta envolve arranjos simples de um grande número de elementos enquanto a Química Orgânica envolve arranjos complexos de uns poucos elementos, principalmente carbono, hidrogênio, oxigênio e, em menor extensão, nitrogênio. Logo se tornou claro que a especificação das proporções dos elementos em um composto orgânico não era suficiente para identificá-lo, ou para expressar adequadamente suas propriedades.

A notação “berzeliana” foi introduzida em 1813 e adotada em toda a comunidade química européia a partir de 1827, inclusive pelos químicos que não compartilhavam o comprometimento teórico de Berzelius com uma versão do atomismo químico.

As fórmulas químicas ofereciam a vantagem de apresentar as recombinações em um modelo de “montar e desmontar” da invisível reação química investigada. Neste nível, as fórmulas funcionavam como uma ferramenta tradicional de laboratório. Na Química Orgânica, elas foram também ferramentas indispensáveis para o trabalho de modelar e interpretar no papel, começando pelas inscrições resultantes da análise quantitativa (KLEIN, 2003, p. 88).

O progresso só foi possível quando os arranjos dos símbolos representando os elementos nas fórmulas foram empregados para refletir as propriedades químicas, o que ficou conhecido como “fórmulas racionais” para distinguir da fórmula empírica.

O desenvolvimento teórico da Química Orgânica, no século XIX, pode ser descrito em três estágios segundo Ramberg, (2003, p. 15-35):

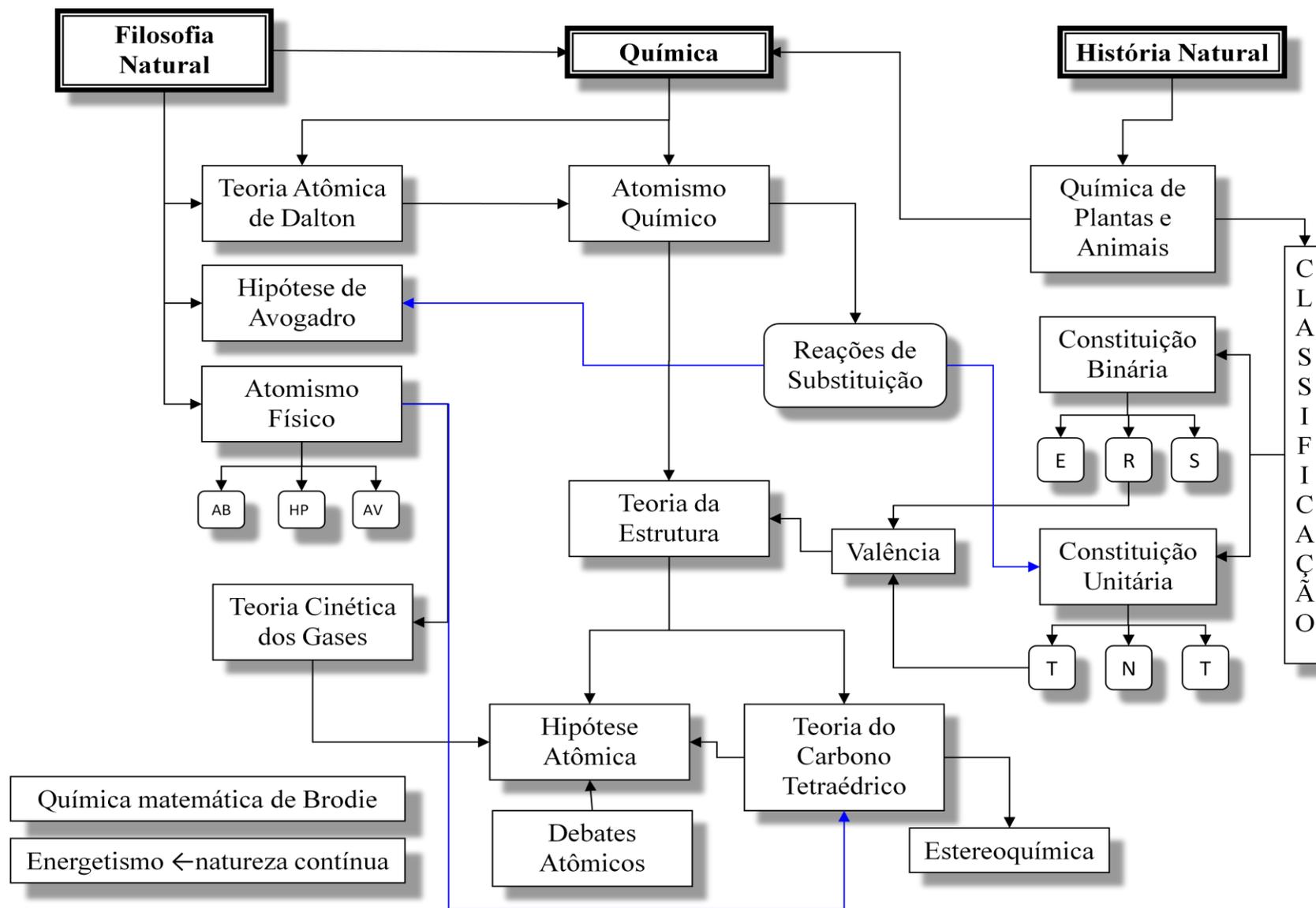
No primeiro estágio, nos anos 1830, a Química orgânica se afasta da metodologia da História Natural em direção a uma Química experimental dos compostos de carbono. Neste estágio destaca-se: o crescente número de compostos artificiais, o desenvolvimento de teorias de constituição visando à classificação e a ênfase no papel das teorias como ferramentas de predição.

No segundo estágio, ocorre uma mudança na metodologia, que passa gradativamente de indutiva para dedutiva, como por exemplo, a aceitação da hipótese de Avogadro e o surgimento do conceito de estrutura, nos anos 1850- 1860, como uma explicação para, entre outros, o aparecimento de isômeros. Pode-se citar também a construção de uma linguagem simbólica para representar os compostos e a reatividade deles, que não tinha nenhuma intenção de corresponder à molécula microscópica. O uso

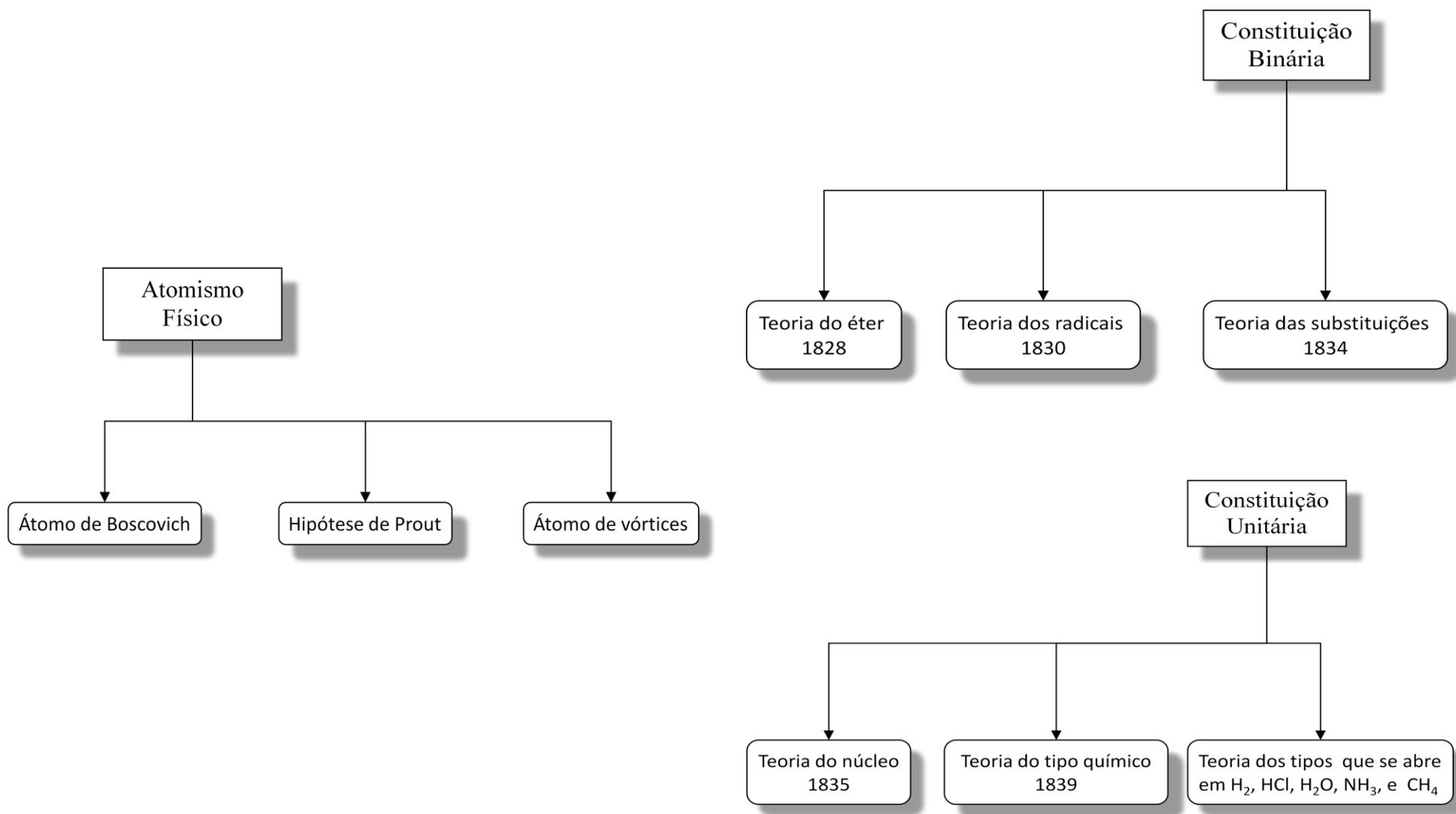
mais explícito de hipótese e confirmação pode ser visto na história precoce da química no espaço.

No terceiro estágio, van't Hoff introduziu a idéia de que o átomo de carbono tinha a forma física de um tetraedro, em 1874, iniciando então uma terceira transformação no desenvolvimento teórico. Nessa transformação, a realidade química construída cuidadosamente foi reunida à realidade física e os químicos começaram a interpretar as mesmas fórmulas químicas no sentido físico verdadeiro.

1.4 Teia Conceitual da Tese



1.4.1 Teia Conceitual da Tese - desdobramentos



2 A CONSTRUÇÃO DO CONHECIMENTO NA QUÍMICA

No século XVIII, a Filosofia Química identificava-se com a filosofia natural por estabelecer uma “verdade comprovável” ou uma figura realista das causas mecânicas. Esses objetivos foram reconhecidos, por exemplo, por Lavoisier. Em torno de 1830, a “Química filosófica” entrou em declínio quando a filosofia ou epistemologia da Química tornou-se crescentemente positiva e convencionalista. Na França, seu declínio coincidiu com o declínio do programa newtoniano em vários campos da Física Particular⁹ e com os debates vigorosos na Academia das Ciências de Paris entre Georges Cuvier (França, 23/08/1769 – 13/05/1832) e Etienne Geoffroy de Saint-Hilaire (França, 15/04/1772 – 19/06/1844) sobre o mérito da explicação morfológica e funcional em um sistema natural de classificação zoológica.

A epistemologia química é uma epistemologia híbrida com aspectos da filosofia natural e enraizada na tradição da história natural. Esta tradição ajudou a criar um forte senso de identidade disciplinar discreto, independente da Física para a maioria dos químicos, em particular, quando as questões da Química Orgânica começaram a dominar seus interesses. O foco na estrutura e na função substituiu a preocupação anterior com causa e mecanismo, definindo um conjunto de problemas e métodos de solução que demarcaram a Química mais claramente em relação à Física.

⁹ Física Particular (*physique particulière*) é a parte da física que se voltou para os fenômenos ópticos, elétricos, magnéticos, transmissão do calor, isto é, que não foram abarcados pela mecânica newtoniana nos *Principia (physique générale)* e sim tratados no *Opticks* de Newton (ABRANTES, 1998, p. 145).

2.1 O Legado da História Natural - A Química de Plantas e Animais



Figura 1 – J. J. Berzelius
1779-1848

Tudo o que a nossa pesquisa, nessa área secreta da Química, pode realizar é observar as mudanças químicas que são produzidas nos corpos vivos. [...] Seguir o fenômeno que acompanha o processo da vida tanto quanto possível, e então separar os produtos orgânicos de outros, estudar suas propriedades, e determinar sua composição. (Berzelius, 1833).

A Química de Plantas e Animais do final do século XVIII e do início do século XIX, ou Química Orgânica, como era algumas vezes denominada, foi um campo científico especializado da Química, cujos protagonistas consideravam sua área consistente, distinta da Química Inorgânica, inclusive no que diz respeito a sua terminologia.

A Química de Plantas e Animais era amplamente direcionada para aplicações práticas e tinha uma relação singular com a farmácia. Teorias químicas fundamentais influenciadas pela filosofia natural, como a teoria atômica newtoniana da afinidade, foram de muito pouca aplicação nesse campo. Além do mais, as investigações experimentais das

reações químicas, que eram um tipo de experimento dominante na Química Inorgânica, foram extremamente raras no início da Química Orgânica.

Consequentemente, a classificação das substâncias de plantas e animais se apoiou nos critérios da História Natural e não no conhecimento sobre a constituição e a composição destas substâncias, obtido pelo estudo das reações químicas. A Química de Plantas e Animais foi uma cultura científica notavelmente estável que não foi tocada pela “revolução química” no último terço do século XVIII. (KLEIN, 2003, p. 43).

Classificar parecia ser a parte mais importante da história natural e na virada do século XVIII para o século XIX, a prática de classificar tornou-se mais rigorosa, pois se pretendia que o sistema de classificação fosse mais do que conveniente, isto é, fosse também natural. O sistema de Linnaeus era confessadamente artificial e, assim como, os naturalistas tinham abandonado a tentativa de colocar todos os animais e plantas no degrau apropriado da escada ou grande cadeia do ser, os químicos tinham se voltado para classificar em grupos, em vez de classificar em uma série contínua. As primeiras tentativas neste sentido foram baseadas inteiramente em analogias químicas e não incluíam nenhum aspecto quantitativo. Elas eram muito semelhantes àquelas feitas pelos historiadores naturais.

Durante o decorrer do século XVIII, certos aspectos da experimentação na Química de Plantas e Animais tinham se transformado lentamente. Em particular, o método para se obter substâncias de plantas e animais havia mudado de destilação para extração com solventes, tendo sido este último aprimorado durante esse período. Thomas Thomson referiu-se ao papel desempenhado pelos farmacêuticos no desenvolvimento das novas técnicas:

Os químicos antigos confinavam suas análises inteiramente à destilação destrutiva. Eles obtinham por este processo quase sempre os mesmos produtos para cada vegetal, pois cada planta quando destilada produzia água, óleo, ácido, carbureto de hidrogênio e gás ácido carbônico, enquanto um resíduo de carbono permanecia na retorta. Quanto à apresentação dos solventes, estamos em débito com os boticários.

¹⁰

Nem no século XVIII, nem no século XIX, entretanto, os experimentos para a obtenção de substâncias de plantas e animais estiveram sempre conectados com o campo farmacêutico. A extração com solventes, assim como anteriormente a destilação, tinha dois

¹⁰Thomson, T., 1804, A System of Chemistry, 2^a ed. Citado por Klein (2003, p. 59).

lados. Exploravam-se melhorias na produção de substâncias visando possíveis aplicações práticas e ela também servia como “primeiras análises” dos “princípios imediatos” de plantas e animais. Nestes experimentos, não era possível distinguir a Química pura da Química Aplicada ou os fatores externos dos internos na Química. (KLEIN, 2003, p. 59).

Segundo Fourcroy ¹¹, as “primeiras análises” serviam para extrair os diversos materiais combinados de plantas e animais, sem mudar-lhes a natureza ou provocar-lhes alteração. Se por um lado, ele considerava a extração dos materiais de plantas com solventes, como água, óleo, álcool e éter como uma técnica superior, pois “esses corpos tinham a propriedade de dissolver certas substâncias de plantas sem agir na maioria das outras”, do mesmo modo que as dissecações mecânicas dos naturalistas também não provocavam mudanças na natureza das substâncias, sendo estas obtidas como se encontravam nas plantas. Por outro, rejeitava a destilação como uma “falsa análise”, enfatizando que “ela produz materiais que são formados pelo efeito do fogo e não existem na planta”. ¹² Estes argumentos de Fourcroy, segundo Klein, decorrem da diferenciação entre Química e História Natural feita por Diderot na *Encyclopédie* no artigo *Histoire Naturelle*, que diz: “A Química começa no ponto no qual a História Natural termina”. (KLEIN, 2003, p. 60).

No olhar dos naturalistas, a Química era uma ciência que intervinha, por excelência, nos objetos naturais. Semelhante objeção é colocada pelos fisiologistas do final do XVIII e do início do XIX. No olhar de Fourcroy, a Química apenas continuava e completava o que a dissecação dos naturalistas havia começado.

A análise de Lavoisier das substâncias animais e vegetais mostrou que estas eram constituídas de poucos elementos, tais como carbono, hidrogênio e oxigênio. A análise quantitativa destas substâncias, que também foi iniciada por Lavoisier, foi retomada na primeira década do século XIX e provocou questões sobre a identificação e a classificação destas substâncias. Quanto ao caráter geral da Química de Plantas e Animais, entretanto, pouco havia mudado até o final dos anos 1820.

Esse ramo da Química relacionava-se com substâncias extraídas de plantas e animais, especialmente aquelas com valor farmacêutico e também com muitos aspectos da vida de animais e vegetais. Não era apenas a Química das substâncias, mas a Química dos

¹¹ Fourcroy, 1801-1802, citado por Klein, (2003, p. 60).

¹² Fourcroy, 1801-1802 citado por Klein (2003, p. 60).

corpos naturais vivos. Estava, portanto, relacionada com corpos orgânicos complexos (folhas, raízes, caules), com a estrutura externa e a anatomia de plantas e animais e com os processos fisiológicos. Todos os fenômenos identificados como sistema animal ou vegetal, como digestão e respiração, assimilação e crescimento vegetal, fermentação e putrefação, pertenciam a esta área de estudo. O conhecimento do processo fisiológico vinculava-se à questão da sua localização anatômica e, portanto, ao estudo da constituição interna e externa das plantas e animais, o que naturalmente se intersectou com a botânica e a zoologia. Além disso, um número significativo de químicos produtivos na Química de Plantas e Animais, como Berzelius, refletia sobre a vida, que se tornou um conceito básico do, então, campo em desenvolvimento da Biologia.

Segundo Klein: “uma definição historicamente apropriada dessa área de pesquisa seria que ela incluía todos os aspectos dos reinos animal e vegetal que pudessem ser estudados com os recursos experimentais e conceituais da Química.” Como muitos destes objetos não podiam ser estudados sistematicamente no laboratório químico, mas apenas por observação na natureza livre, a Química Orgânica, na sua forma inicial, era tanto uma ciência experimental quanto uma ciência observacional. (KLEIN, 2003, p. 44).

O livro de Fourcroy, *Système des Connaissances Chimiques* (1801-1802), foi um dos livros mais lidos na virada do século, e nele a Química de Plantas e Animais é tratada extensivamente. A investigação de Fourcroy sobre a formação natural das substâncias que constituem as plantas ocorreu no contexto de um estágio específico historicamente, de conhecimento compartilhado coletivamente. As análises químicas do último terço do século XVIII, em especial aquelas de Lavoisier, mostraram que as substâncias extraídas de plantas consistiam, sem exceção, nos mesmos três elementos: carbono, hidrogênio e oxigênio, conforme a citação de Fourcroy:

Uma vez que a maioria das análises mostrou, sem exceção, que os materiais de plantas são constituídos nos seus primeiros princípios de carbono, hidrogênio e oxigênio [...] é evidente que o problema da formação natural desses compostos consiste em saber de onde as plantas obtêm estas substâncias simples, como elas se apropriam delas e as combinam em grupos de três elementos com outra substância.

¹³

¹³ Fourcroy, 1801-1802, citado por Klein (2003, p. 46).

Este fato conduziu a seguinte questão: como várias substâncias podiam ser formadas apenas por estes três constituintes? (KLEIN, 2003, p. 46) Fourcroy e alguns outros químicos pensavam que as diferenças nas propriedades destas substâncias poderiam estar baseadas nas diferentes proporções destes elementos. (KLEIN, 2003, p. 257, nota 46).

Havia opiniões diferentes sobre os métodos que deveriam ser adotados no estudo do processo de formação das substâncias de plantas e animais. Fourcroy, por exemplo, enfatizava que estes métodos deviam ser diferentes daqueles empregados na Química Inorgânica. Sua justificativa para a diferença nos métodos de pesquisa estava associada a uma distinção ontológica entre os corpos dos reinos animal e vegetal e aqueles do reino mineral. Outros químicos faziam distinções semelhantes, mas eles discordavam sobre em que extensão os corpos dos três reinos eram diferentes e onde, precisamente, os limites entre os três deveriam ser delineados.

A definição de Fourcroy sobre a abrangência da Química de Plantas e Animais não era uma idiosincrasia. Thomas Thomson, em um dos principais livros escolares britânicos, *A System of Chemistry*, também dedica uma grande parte do seu livro à Química de Plantas e Animais e define seu campo de abrangência.

Berzelius, o mais influente químico do primeiro terço do século XIX, e quem usou o termo Orgânica de modo mais sistemático, incluía todos os objetos científicos da Química de Plantas e Animais e ainda uma detalhada história natural de vários materiais de plantas, a maioria de relevante uso farmacêutico, na sua *Química Orgânica*. Mesmo, se por várias vezes ele expressou diferentes hipóteses sobre as modificações da afinidade química nos seres vivos e sobre uma especial força vital, a vida, para Berzelius, era, em maior grau, um fenômeno químico e, como tal, também um objeto de pesquisa da Química Orgânica.

A identificação das substâncias de plantas e animais consistia na especificação da espécie de planta ou animal, a partir da qual a substância podia ser obtida na observação das propriedades imediatamente perceptíveis e, então, na verificação das suas propriedades químicas, estando, portanto, baseada nos critérios da História Natural. A expressão *propriedades químicas* referia-se ao comportamento da substância em contato com outra, denominada de reagente, e incluía, por exemplo, sua solubilidade em água ou álcool, sua habilidade para liberar gás ou precipitar após a adição do reagente. Para estabelecer as propriedades químicas, portanto, era necessário realizar experiências adicionais, que diferiam,

em algum modo, do estudo experimental das reações químicas, mas que apresentavam alguns aspectos em comum com as ditas reações.

Nos testes experimentais para determinar as propriedades químicas, os químicos empregavam uma aparelhagem que era comum ao estudo das reações químicas. A diferença entre o teste das propriedades químicas e o estudo experimental das reações químicas se resumia principalmente no tempo necessário e no número de instrumentos empregados. Enquanto o primeiro poderia ser realizado rapidamente em um único recipiente, o segundo necessitava de uma aparelhagem mais complexa com muitos recipientes e poderia se estender por dias.

Em relação à natureza do conhecimento envolvido, falar de reações químicas significava supor ações invisíveis entre as substâncias reagentes e recombinação para a formação dos produtos dirigida pela *afinidade* mútua entre os grupos que se recombina. O conceito de propriedade, por sua vez, explicava os fenômenos experimentais observados, não como o resultado das interações entre duas substâncias, mas, ao contrário, como um sinal de uma propriedade de uma das substâncias. O reagente, nesta concepção, não é um participante da reação, mas um instrumento que revela as propriedades da substância em teste. A propósito, um exemplo que expressa esta concepção claramente é o termo *indicador*, utilizado para reagentes que identificam ácidos ou bases. O teste para saber se uma substância de planta era ou não ácida, se resumia à observação da coloração da solução quando em contato com o tornassol ou litmus¹⁴, porém, para saber qual foi a reação que ocorreu entre a substância da planta e a substância indicadora que resultou na cor observada, era necessário mais, isto é, isolar todos os produtos da reação e analisá-los. Para tal, seguia-se um trabalho mais ou menos extenso em papel, no qual, baseado no conhecimento da composição dos produtos da reação e dos reagentes, se reconstruía a recombinação dos componentes das substâncias originais nos produtos da reação.

O estágio final do estudo experimental das reações químicas também incluía análises quantitativas das substâncias, transformação dos dados da análise quantitativa em fórmulas químicas e elaboração de um modelo para os grupos rearranjados com modelos de

¹⁴ Substância proveniente de líquen utilizada para determinar a acidez ou a basicidade de soluções.

fórmulas, enquanto, no teste das propriedades químicas na Química de Plantas e Animais, o estágio final correspondia a uma inscrição de um efeito observável a olho nu.

Propriedades conhecidas como organolépticas eram usadas para identificar e classificar a substância, como por exemplo: doce ou azeda, salgada ou amarga, cristalina ou amorfa, colorida ou não, transparente ou opaca, elástica ou rígida, dura ou macia, com ou sem odor. Outras propriedades também eram usadas, como a solubilidade em álcool ou água, inflamabilidade ou resistência ao calor, etc. O tipo e o número de propriedades empregadas variavam em cada caso. A especificação do método usado para a extração da substância também oferecia uma possibilidade adicional para a sua identificação.

Thomson listou vinte e três substâncias de plantas, que denominou de princípios de planta como, por exemplo: princípio amargo, princípio narcótico, açúcar, índigo, cânfora, óleos, resinas, goma, etc. Ele relacionou também oito substâncias de animais como, por exemplo: uréia, óleos, resinas, albumina, gelatina, fibrina, etc. Outras substâncias como sangue, urina, leite, bile e linfa foram incluídas na lista de John Webster, um professor de Química da Universidade de Harvard, e todos os exemplos citados eram compreendidos como substâncias. (KLEIN, 2003, p. 43-51).

Estas listas deixam aparente que o número de substâncias é baixo, quando comparado ao número de compostos orgânicos após os anos quarenta do século XIX, que a nomenclatura é diferente daquela adotada posteriormente, que muitos são misturas e não substâncias puras e alguns nomes aparecem no plural como óleos, resinas, o que provocou questões sobre sua taxonomia.

Diferentemente da Química Inorgânica da época e da Química Orgânica, após 1840, a Química de Plantas e Animais do século XVIII e do início do século XIX diz respeito, quase que exclusivamente, às substâncias descobertas na natureza, isto é, fora do laboratório. O termo substâncias orgânicas refere-se a materiais produzidos nos órgãos de plantas e animais. Nesse sentido, as substâncias orgânicas tinham um caráter dual: químico e histórico-natural. Seu caráter químico era baseado principalmente no fato de que as substâncias eram obtidas de tecidos de animais e de plantas por meio de operações químicas. Da perspectiva da História Natural, estes materiais eram os menores componentes dos corpos de animais e plantas e o seu conhecimento fazia parte do estudo sobre os reinos vegetal e animal.

Na Química Inorgânica, as substâncias químicas puras eram entidades experimentais estáveis quando separadas por análises reversíveis, sínteses e reações de deslocamento e as

menores entidades taxonômicas que não podiam ser divididas posteriormente em subtipos. Em analogia à terminologia da História Natural, uma substância pura, elemento ou composto, era também chamada de *espécie* química.

Na taxonomia das substâncias inorgânicas, elaborada por Lavoisier e seus colaboradores, espécies diferentes de substâncias eram agrupadas em *gêneros* e os gêneros eram agrupados em *classes*. A classe dos sais, por exemplo, foi dividida em múltiplos gêneros, tais como o dos sais do ácido sulfúrico. A espécie sulfato ferroso pertencia a esta classe. A espécie era sempre expressa no singular, pois não fazia sentido falar dos sulfatos ferrosos nesse sistema.

Em contraste, na Química de Animais e Plantas, os químicos usavam nomes no plural tanto para gêneros quanto para espécies e nomes no singular também para gêneros. Em muitos casos, aplicavam os nomes ao gênero, o que representou um problema taxonômico grave, pois os químicos não sabiam se o nome representava uma espécie de substância ou uma classe de substâncias. A classificação das substâncias de plantas e animais, semelhante à identificação, também se baseava na sua origem natural e nas propriedades observáveis das substâncias, e estes critérios eram ambíguos.

Em resumo, os problemas taxonômicos que os químicos encararam neste campo da Química foram dobrados. Por um lado, não era claro se as substâncias eram gêneros contendo diferentes espécies; por outro, era possível também que a classificação de substâncias semelhantes fosse sucessivamente subdividida, de modo que substâncias distinguidas como espécies químicas diferentes fossem, de fato, apenas variedades da mesma espécie. (KLEIN, 2003, p. 54).

No artigo de 1812, *Versuch einer lateinschen Nomenclatur für die Chemie, nach electricisch-chemischen Ansichten* sobre a nomenclatura química, Berzelius escreveu sobre a necessidade de distinguir espécies entre as substâncias (gêneros) conhecidas até então. (KLEIN, 2003, p. 54). É interessante ressaltar que, nesta ocasião, Berzelius não justificou sua reivindicação referindo-se à composição quantitativa e à constituição das substâncias reveladas pelas experiências químicas, ao contrário, continuou argumentando em termos da

História Natural que “não seria útil classificá-las de acordo com a sua composição, isto é, de acordo com a quantidade de oxigênio, hidrogênio, nitrogênio ou carbono que elas contêm”.¹⁵

De acordo com Berzelius, a variação entre as substâncias das plantas seguia, geralmente, o mesmo princípio de sua própria variação, portanto, a classificação química das substâncias de plantas deveria se espelhar na classificação botânica. Usou, também, o mesmo princípio histórico-natural para classificar as substâncias de animais, como sangue, músculo, etc. Estes, na sua visão, eram gêneros, e o tipo de animal definia a espécie.

Em 1815, Berzelius ainda era contra uma classificação em função da composição, pois afirmava que os novos experimentos quantitativos eram também muito “delicados” para estabelecer distinções taxonômicas.¹⁶ As análises quantitativas mostravam que, em alguns casos, a composição quantitativa de substâncias de plantas muito diferentes fenomenologicamente, como por exemplo, goma e açúcar, vistas por Berzelius como dois gêneros diferentes, concordava com outra tão efetivamente que as diferenças medidas estavam dentro de uma margem de erro encontrada nas análises quantitativas de amostras da mesma substância inorgânica. (KLEIN, 2003, p. 55). Em 1820, portanto, Berzelius concluiu que a experimentação apenas não era suficiente para identificar e distinguir as espécies de substâncias na Química Orgânica.

No mesmo ano, ele se convenceu de que devia ser possível, pelo menos na teoria, traçar nítidas diferenças entre os gêneros orgânicos, bem como entre as espécies, apoiado na diferença de composição das substâncias orgânicas. Berzelius encontrou uma solução ao associar a sua *teoria das proporções químicas ou porções químicas* com o mais antigo princípio químico, de que diferenças nas propriedades são provocadas por diferenças na composição qualitativa e quantitativa.

As fórmulas químicas tornaram-se, nesse momento, uma excelente ferramenta para traçar os limites taxonômicos, por exemplo, os dois gêneros goma e açúcar eram claramente distinguidos pelas duas fórmulas, respectivamente: **12 O + 13 C + 24 H** e **10 O + 12 C + 21 H**.¹⁷

¹⁵ Berzelius, 1812, citado por Klein (2003, p. 55).

¹⁶ Berzelius, 1814, citado por Klein (2003, p. 55).

¹⁷ Berzelius, 1815, citado por Klein, (2003, p. 56).

Ainda em 1820, Berzelius supôs que, se os compostos orgânicos fossem feitos de *átomos*, era possível distinguir duas grandes classes de compostos. A primeira classe continha espécies orgânicas, como ácidos de vegetais, cujos *átomos compostos* são constituídos de poucos átomos elementares. Neste caso, a diferença de um único *átomo* causava claramente diferenças observáveis nas propriedades macroscópicas. A segunda era entendida como uma classe muito mais extensa de compostos orgânicos feitos de átomos compostos constituídos por um número muito grande de átomos elementares. Neste caso:

[...] a diferença na composição decorrente da adição ou subtração de um ou mais átomos de um elemento é irrelevante e o corpo produzido é quase semelhante ao original nas suas propriedades, porém diferente no que diz respeito a considerá-los como o mesmo corpo. (KLEIN, 2003, p. 55).

Berzelius nunca abandonou a classificação da História Natural das substâncias de plantas e animais. Em 1837, quando Dumas já havia se posicionado contra a classificação das substâncias segundo os princípios da História Natural, Berzelius ainda mantinha sua posição e considerava que a classificação de espécies de plantas baseada na sua composição e constituição química, análoga à classificação das substâncias inorgânicas, não apresentava qualquer vantagem.¹⁸ Ele também nunca reconheceu, como orgânicas, as substâncias que eram produzidas no laboratório pela *metamorfose* química de substâncias extraídas de plantas e de animais.

Durante os anos 1830, a Química Orgânica foi delineando um novo perfil decorrente da produção em grande quantidade de substâncias artificiais que não existiam fora do laboratório e da opção pelo estudo experimental das reações químicas e da constituição das substâncias orgânicas como o foco da sua pesquisa. Klein refere-se à existência de duas culturas científicas na Química Orgânica do século XIX: a cultura da Química de Plantas e Animais e a Cultura experimental da Química do Carbono. A primeira entrou em declínio aproximadamente em 1827 e, segundo Klein, uma profunda transformação ocorreu entre 1827 e 1840, de modo que a Química anterior a 1830 e a Química posterior a 1840 eram duas culturas científicas diferentes.

¹⁸ Berzelius, 1833-1841, citado por Klein (2003, p. 57).

A partir da análise e da comparação da Química de Animais e Plantas (pré-1827) e da Química do Carbono (pós-1840) em relação ao completo espectro dos objetos de pesquisa, ao conceito de substância orgânica e suas referências materiais como objetos predominantes de pesquisa, à classificação das substâncias, ao modelo de experimentos executados e à forma semiótica para representar os objetos científicos invisíveis,¹⁹ Klein afirma que os eventos que ocorreram na década de trinta são condições decisivas no nível estrutural profundo, do que ela chama de “cultura científica”.²⁰ Na sua visão, estes não constituem uma simples preparação, como concebido por Rocke, e os processos que se estabeleceram durante os anos 1850 surgem como desdobramentos da cultura experimental da Química do Carbono desenvolvida a partir do final dos anos vinte do século XIX. Rocke tomou como referência outros critérios não menos importantes e até mais abrangentes e, diferentemente de Klein, considerou os eventos compreendidos entre 1827 e 1840, como uma preparação para as transformações que ocorreram na Química Orgânica durante os anos 1850, denominando estas de “*Quiet Revolution*”.²¹

Nos anos 1830, foram feitas algumas tentativas para excluir a anatomia e a fisiologia da Química Orgânica, especialmente na França, onde Dumas esteve entre os primeiros a pressionar que a Química Orgânica se limitasse a estudar os compostos orgânicos puros. O quinto volume do seu livro publicado em 1835 inicia-se por este ponto: “A principal meta deste livro é a familiarização com as substâncias orgânicas de um ponto de vista puramente químico”.²²

Dumas continuou enfatizando que a Química de substâncias implicava a exclusão dos processos fisiológicos, e que “substâncias ordenadas” ou “produtos complexos”, que só interessam à Química como pontos de partida para as suas operações, devem ser deixados para a fisiologia. Descreveu ainda a abrangência da Química Orgânica a ser reformada como se segue: “Eu limito a Química Orgânica ao estudo daqueles compostos específicos que existem no reino orgânico ou que são produtos de reações realizadas com substâncias desta origem”. (KLEIN, 2003, p. 67).

¹⁹ Como as fórmulas “berzelianas” foram empregadas. (KLEIN, 2003, p. 42).

²⁰ De acordo com Klein (2003, p. 78), a expressão *cultura científica* é aplicada para descrever as relações relativamente coerentes entre práticas e elementos sociais, materiais, simbólicos e epistêmicos diferentes no nível comum de uma ciência.

²¹ Os critérios estão expostos em Rocke (1993, p. 1-2).

²² Dumas, 1828-1846 citado por Klein (2003, p. 66).

Comparada à Química de Plantas e Animais, a Química do Carbono mudou sensivelmente o espectro dos seus objetos de pesquisa. Fisiologia, anatomia, assim como a História Natural de materiais relevantes farmacologicamente de origem animal e vegetal e tudo que pudesse ser chamado de organismo foram removidos do seu programa de pesquisa. Por outro lado, a investigação experimental das reações químicas das substâncias orgânicas tornou-se uma área de pesquisa promissora. Surgiram, então, novos tipos de substâncias orgânicas que diferiam das substâncias tradicionais de plantas e animais, isto é, substâncias orgânicas “artificiais” que não existiam na natureza, mas que eram criadas no laboratório, como produtos das reações que ocorriam naturalmente entre substâncias orgânicas. Para representar os compostos orgânicos, os químicos usaram as fórmulas de Berzelius na construção de modelos de constituição e de reação. Além disso, a nova Química do Carbono criou sistemas de classificação inteiramente novos baseados nos modelos de fórmulas de composição e de constituição dos compostos orgânicos, então, compostos de carbono.

Quando Berthelot escreveu, décadas mais tarde, que a “Química cria seu objeto”, ele referia-se, também, aos compostos orgânicos sintetizados no laboratório, que se tornaram tão importantes, quanto às substâncias descobertas na natureza, o que conduziu a uma identificação e classificação destes compostos com outra abordagem, durante o período da Química do Carbono.

Como se pode perceber, a referência material de “substâncias orgânicas” mudou quando comparamos a Química de Plantas e Animais à Química do Carbono. A maioria das substâncias recentemente introduzidas não era extraída de substâncias de animais e plantas como no início do século, ou derivada do alcatrão de hulha como em meados do século XIX. Compostos orgânicos, no sentido de compostos de carbono, eram objetos de laboratório do mesmo modo que as substâncias inorgânicas, cuja composição específica, constituição e reações, eram assuntos de experimento. O conhecimento sobre a composição e sobre a constituição dos compostos orgânicos, adquirido através da análise quantitativa e do estudo das reações tornou-se uma pré-condição necessária à sua identificação e classificação.

As fórmulas de Berzelius tornaram-se os novos rótulos dos compostos orgânicos e os identificavam e distinguiam. Os químicos usaram as fórmulas “berzelianas” como ferramentas de papel para construir modelos da constituição das substâncias químicas e de suas reações. Por meio destes modelos, eles então construíram uma nova classificação dos compostos orgânicos.

O novo modo de classificação requeria que grande parte do trabalho fosse executada no papel, contudo, estava apoiado na experimentação em duplo sentido. Primeiro, sua menor unidade taxonômica, o composto químico ou espécie, era produzida pela experimentação. Segundo, o estudo experimental das reações químicas e da constituição dos compostos químicos era um pré-requisito para construir modelos interpretativos de fórmulas, que os químicos posteriormente transformavam para estabelecer relações entre as *espécies* de um *gênero* e os grupos taxonômicos mais altos. Os modelos interpretativos de fórmulas foram também pontos de partida para as teorias químicas de constituição, como a teoria dos radicais nos anos 1830 e a teoria dos tipos nos anos 1840. Ainda que a construção destas teorias requisitasse trabalho adicional no papel, este tipo de atividade permaneceu ligado à prática experimental, pelo menos até 1860. (KLEIN, 2003, p. 81).

Dumas foi um dos primeiros químicos a se distanciar da definição tradicional de substâncias orgânicas segundo a História Natural. Seus três critérios de identificação envolviam os seguintes experimentos: análise quantitativa, determinação da densidade para obter o peso atômico e estudo de uma série de reações químicas para estabelecer a constituição de uma substância orgânica. Além disto, os dados analíticos eram transformados na *fórmula empírica* de Berzelius e esta posteriormente era transformada em *fórmula racional*, isto é, em modelo de fórmula de constituição.

Para facilitar a compreensão do procedimento adotado para se obter a fórmula de constituição, é necessário considerarmos antes alguns dados anteriores a situação posta:

O éter do ácido sulfúrico é o que conhecemos por éter etílico ou etoxi-etano ²³ e na época tinha a fórmula empírica correspondente a $\mathbf{H^{10}C^8O}$ (DUMAS e BOULLAY, 1827).

O ácido acético ²⁴ tinha a fórmula empírica correspondente a $\mathbf{H^6C^4O^3}$, conforme o artigo de Berzelius de 1815, que adotava C=12 e O=16, sistema dos pesos atômicos. Dumas para empregá-la, faz a conversão para o seu sistema no qual C = 6 e O=16. A fórmula adotada será então: $\mathbf{H^6C^8O^3}$.

²³ Atualmente sua fórmula é $C_4H_{10}O$, a diferença entre as fórmulas, com relação ao índice que acompanha o carbono se refere ao uso do sistema equivalentista na França de C=6 por Dumas e não C=12.

²⁴ A fórmula atual do ácido acético $C_2H_4O_2$. A fórmula citada pode ser encontrada no livro de Berzelius. (BERZELIUS, 1835, p. 129).

Em 1811, de Nicolas-Théodore de Saussure (Suíça, 14/10/1767 – 18/04/1845) determinou a composição do gás olefiante ²⁵, encontrando a proporção hidrogênio: carbono = 1 : 5,68 ²⁶ neste composto. Posteriormente, em 1814, ele investigou novamente a reação do álcool comum com ácido sulfúrico para a produção do éter sulfúrico (etoxi-etano) tentando obter novas informações sobre a reação subjacente a formação do éter. Sua análise sobre os constituintes do álcool mostrou o seguinte resultado: 51,98% de carbono, 34,32% de oxigênio e 13,70% de hidrogênio. De acordo com seu relato do experimento, no artigo de 1814, formava-se um produto gasoso correspondente a água e gás olefiante (quantitativamente). Rearranjando as porcentagens em peso, concluiu que havia 38,87 de água reduzida a seus elementos (38,87 - 34,32 = 4,55 de hidrogênio) ²⁷ e, portanto, 9,15 de hidrogênio em excesso (13,70 – 4,55 = 9,15). Este se encontra em relação ao carbono de acordo com a razão 9,15/51,98 o que corresponde exatamente à razão H/C do gás olefiante. Concluiu então que o álcool podia ser representado por 38,87% de água e 61,13% de gás olefiante em peso, ou 100 partes de gás olefiante para 63,58 partes de água. (SAUSSURE, 1814). Repetiu o procedimento adotado com o álcool para o éter comum obtendo 80,05% de gás olefiante e 19,95% de água. O método empregado nada mais é que um balanço de massas. O aspecto interessante neste caso é que, sem experimentos adicionais, de Saussure foi capaz de confirmar suas conclusões de 1807 sobre a formação do éter, sete anos depois, apenas por uma série de transformações elegantes da representação da composição do álcool e do éter. Saussure concluiu que:

Uma vez que o álcool é representado por gás olefiante, combinado com uma quantidade de água em peso que é aproximadamente metade da quantidade deste gás - enquanto o éter é composto de gás olefiante unido com água tendo um quarto do peso (do gás olefiante) – e o gás olefiante não contém nenhuma água, a ação do ácido sulfúrico sobre o álcool para forma éter ou gás olefiante torna-se óbvia: em ambos os casos é restrita a retirar a água essencial do álcool. ²⁸

Gay-Lussac converteu as porcentagens em peso de de Saussure em volumes, usando as respectivas densidades: 0,978 para o gás olefiante e 0,625 para o vapor d'água. Gay-Lussac

²⁵ O gás olefiante corresponde à eteno, cuja fórmula é C_2H_4 e a proporção em massa correta é 1:6.

²⁶ Saussure, em 1811, apresentou os resultados em proporção em peso ao invés de porcentagem. (KLEIN, 2003, p. 111)

²⁷ É interessante observar que a relação $34,32/4,55 = 7,5$ não contempla a relação estabelecida por Lavoisier O/H na água, que era de $85/15 = 5,66$.

²⁸ Saussure, 1814 citado por Klein (2003, p. 112).

expressou então a constituição do álcool em volumes como sendo: 102,5 de gás olefiante e 101,7 de água, isto é, 1 volume de gás olefiante : 1 volume de água. O mesmo foi feito com o éter comum e o resultado obtido sobre a sua constituição em volumes foi de 1 volume de gás olefiante : ½ volume de água.²⁹

A próxima idéia importante neste desenvolvimento foi dada por Michel Eugène Chevreul (França, 31/10/1786 – 09/04/1889) que argumentava que o hidrocarboneto, como o gás olefiante desempenhava um papel semelhante aquele da amônia nas suas reações, isto é, ambos agiam como bases.

Dumas e Boullay confirmaram os resultados de de Saussure e Gay-Lussac sobre o álcool e o éter e expressaram a composição do éter em um modelo de constituição binária como 2 volumes de gás olefiante : ½ volume de água. No final do artigo de 1827, *Mémoire sur la formation de l'ether sulfurique*, Dumas e Boullay (1827, p. 309) ao representarem a reação correspondente a formação do éter, ao invés do álcool, mostraram apenas seu constituinte imediato C^2H^2 , como se pode observar na figura 2.

L'alcóol est représenté par $H^3 C^3 + \frac{1}{2} H H$;
 L'éther sulfurique par $2 H^3 C^3 + \frac{1}{2} H H$;
 L'huile douce par $H^3 C^4$.

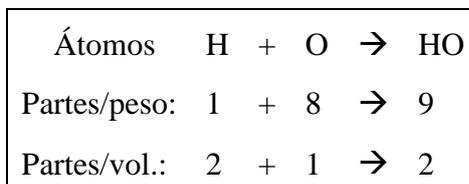
Figura 2 – Resultados das análises do álcool e do éter por Dumas, 1827

Na figura 2, Dumas expressou a composição do álcool em fórmula de dois volumes, pois a fórmula H^2O é a fórmula da água no sistema de dois volumes, e a de C^2H^2 se encontra no sistema de um volume, de acordo, portanto, com a análise de Gay-Lussac de um volume de gás olefiante : 1 volume de água. A fórmula de constituição do éter também foi representada no sistema de dois volumes, e de acordo com Gay-Lussac de 1 volume de gás olefiante : ½ volume de água.

O esquema seguinte ilustra muito bem o significado de sistema de dois-volumes e de quatro-volumes. (ROCKE, 1984, p. 54).

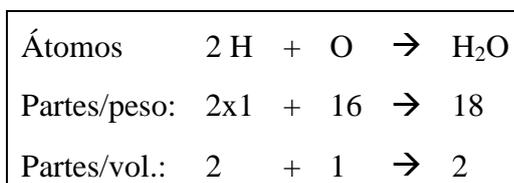
²⁹ Gay-Lussac, 1815 citado por Klein (2003, p. 114). Os cálculos estão demonstrados no capítulo 4.

Supondo que a formação da água a partir dos seus elementos resulte em uma molécula binária HO, essa reação é representada como se segue:

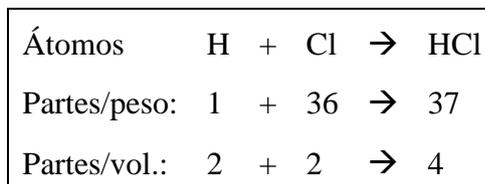


Ao fazer a suposição mais simples de que oxigênio e hidrogênio se combinam átomo a átomo (1:1), Thomson teve que admitir que a densidade-partícula (número de partículas/volume) do Hidrogênio e a do vapor d'água eram a metade da densidade-partícula do oxigênio. Era necessário, portanto, especificar seus pesos em dois volumes para representar a equivalência com o oxigênio.

Para Berzelius, entretanto, a fórmula da água era H₂O, o que modifica a proporção de combinação entre os átomos de hidrogênio e de oxigênio e a reação é representada como se segue:



Neste esquema, Berzelius escapou da necessidade de um peso de dois- volumes para o hidrogênio, mas não para a água. Thomson e Berzelius, ambos, foram forçados a apresentar pesos e fórmulas de quatro-volumes quando usavam pesos de dois-volumes como seu ponto inicial, como, por exemplo, na formação de cloreto de hidrogênio a partir de seus elementos:



No exemplo seguinte, Dumas e Boullay analisaram o *éter* do ácido acético ³⁰ e obtiveram 54,82% de Carbono, 36,425% de Oxigênio e 8,755% de Hidrogênio. Este resultado foi transformado em volumes teóricos pela divisão dos pesos combinados expressos em porcentagem em massa pela densidade dos elementos no estado gasoso. ³¹

A composição em volume encontrada foi 16 volumes de C : 16 volumes de H : 4 volumes de O, (DUMAS e BOULLAY, 1828) conforme se pode observar na figura 3. É interessante ressaltar que expressar a proporção em volumes com números inteiros e grandes não era usual e a dita composição poderia ser expressa como 4:4:1. Dumas a usou porque a relação 16:16:4 era adequada para expressar a composição do éter do ácido acético em uma construção binária. “O éter do ácido acético poderia, então, ser representado por um átomo de éter do ácido sulfúrico $\text{H}^{10}\text{C}^8\text{O}$ (fórmula empírica) e um átomo de ácido acético $\text{H}^6\text{C}^8\text{O}^3$ (fórmula empírica)”. ³² Dumas e Boullay representavam, portanto, a composição do *éter* do ácido acético pelo modelo de fórmula de constituição como: $\text{H}^{10}\text{C}^8\text{O} + \text{H}^6\text{C}^8\text{O}^3$, como se pode observar no fragmento do texto original de 1828, na figura 3:

³⁰ Éter do ácido acético se refere ao éster etanoato de etila, cuja fórmula atual é $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. O nome geral *éter* foi introduzido em 1787, por Guyton de Morveau para compostos resultantes da reação de alcoóis com ácidos. O nome éster foi adotado por L. Gmelin (1848) e Schlossberger (1850). (PARTINGTON, 1964, p. 342).

³¹ As densidades do hidrogênio e do oxigênio foram obtidas da tabela de densidade de vapor de Gay-Lussac, sendo respectivamente 0,07 e 1,1. A densidade do carbono foi obtida em Partington, (1964, p. 343) sendo 0,41.

³² Conforme a notação da época. Dumas, 1828 citado por Klein (2003, p. 138).

MÉMOIRE sur les Ethers composés.

Par MM. J. DUMAS et P. BOULLAY fils.

(28)

opérations , et en nous bornant aux résultats les plus éloignés :

| | | | |
|--------------|---------------|---------------|----------------|
| Carbone..... | 54,820 | 53,06 | 53,95; |
| Oxigène..... | 36,425 | 38,25 | 37,33; |
| Hydrogène... | 8,755 | 8,69 | 8,72; |
| | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> | <u>100,00;</u> |

résultats qui représentent évidemment :

16 vol. vapeur de carbone ;
16 vol. hydrogène ;
4 vol. oxigène ;

car on aurait eu , partant de cette supposition :

| | |
|--------------|--------------|
| Carbone..... | 54,65. |
| Oxigène..... | 36,28. |
| Hydrogène... | <u>9,07.</u> |
| | 100,0. |

L'éther acétique peut donc être représenté par un atome d'éther sulfurique $H^{10}C^8O$ et un atome d'acide acétique $H^6C^3O^3$.

On remarquera que l'éther acétique renferme 54 p. 100 de carbone , tandis que l'alcool n'en contient que 52 , et l'acide acétique 49 au plus.

Figura 3 – Análise do éter acético realizada por Dumas e Boullay, 1828

A fórmula do éter do ácido sulfúrico $H^{10}C^8O$ foi obtida a partir do modelo de fórmula de dois volumes, com o qual Dumas e Boullay haviam representado, em 1827, esta mesma substância - $2H^2C^2 + \frac{1}{2} H^2O$, por simples manipulação, isto é, bastava reunir as fórmulas parciais em um só grupo e multiplicá-lo por 2: (KLEIN, 2003, p. 138).



O modelo de fórmula $H^{10}C^8O$ não se referia mais a dois volumes, mas a quatro volumes da substância. Esta transformação era necessária para tornar a fórmula do éter sulfúrico uma fórmula parcial no modelo de constituição binária do éter do ácido acético, que

representasse os resultados analíticos e contivesse a fórmula “berzeliana” aceita para o ácido acético. (KLEIN, 2003, p. 138).

A fórmula “berzeliana” para o éter comum era $\text{H}^{10}\text{C}^8\text{O}$, que no modelo de constituição binária era escrita como $\text{H}^8\text{C}^8 + \text{H}^2\text{O}$. A fórmula $\text{H}^{10}\text{C}^8\text{O} + \text{H}^6\text{C}^8\text{O}^3$ era então transformada em $\text{H}^8\text{C}^8 + \text{H}^2\text{O} + \text{H}^6\text{C}^8\text{O}^3$. Dumas e Boullay interpretavam a fórmula parcial H^2O como um símbolo para água de cristalização como se pode apreender de sua notação. Finalmente, a fórmula de quatro volumes H^8C^8 devia ser convertida para $4\text{C}^2\text{H}^2$ e conseqüentemente o modelo de fórmula de constituição para o éter do ácido acético seria: $4\text{C}^2\text{H}^2 + \text{H}^6\text{C}^8\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O}$.

O que no primeiro momento foi apresentado como uma conclusão indutiva revela-se como uma teoria no sentido mais amplo, na qual o modelo da fórmula de constituição tinha um efeito retroativo na chamada fórmula empírica. A afirmativa de Dumas e Boullay de que os éteres eram compostos binários contendo o radical hidrogênio bicarburetado - C^2H^2 - está apoiada, sobretudo, na Química no papel. O ato de modelar a constituição dos compostos orgânicos permitiu a sua posterior classificação.

O novo sistema de classificação da Química do Carbono estava baseado, portanto, no conhecimento da composição e da constituição dos compostos orgânicos, investigadas por meio de experimentos e da construção de modelos de fórmulas no papel. Além do mais, esta classificação incluía tanto as substâncias descobertas naturalmente quanto os compostos orgânicos artificiais. Em 1827, Dumas e Boullay sugeriram um novo modo de classificar as espécies orgânicas, no qual as substâncias naturais e os compostos orgânicos produzidos “artificialmente” eram classificados em uma única classe de substâncias. Como critério de classificação, eles escolheram a composição e a “constituição binária” comum dos compostos que tinham investigado experimentalmente e representado com modelos de fórmula, como no exemplo citado. Cinco anos mais tarde, Liebig, Friedrich Wöhler (Alemanha, 31/07/1800 – 23/09/1882) e Berzelius seguiram este exemplo construindo uma nova classe de substâncias orgânicas. Em 1840, Laurent e Gerhardt desenvolveram um novo sistema de classificação mais adequado, seguindo-se o de Kekulé, que priorizou a relação entre a constituição invisível de um composto orgânico, representada por um modelo de fórmula e suas propriedades observáveis e mensuráveis. Substâncias com uma fórmula básica comum e com propriedades químicas semelhantes eram reunidas em séries homólogas.

Segundo Klein, a transformação que ocorreu entre 1827 e 1840 e conduziu a Química experimental do Carbono como uma cultura científica diferente da Química de Plantas e Animais está relacionada com a ênfase dos químicos nos experimentos com um conjunto de substâncias particulares como o álcool ³³, os éteres ³⁴ e outros derivados do álcool, conforme a citação de Liebig de 1861:

O álcool e seus numerosos derivados, éteres, ácido acético, etc. desempenharam um papel semelhante na nova Química ao desempenhado pelo processo de combustão no século anterior, isto é, a Química teórica se desenvolveu através da explicação destes corpos. ³⁵

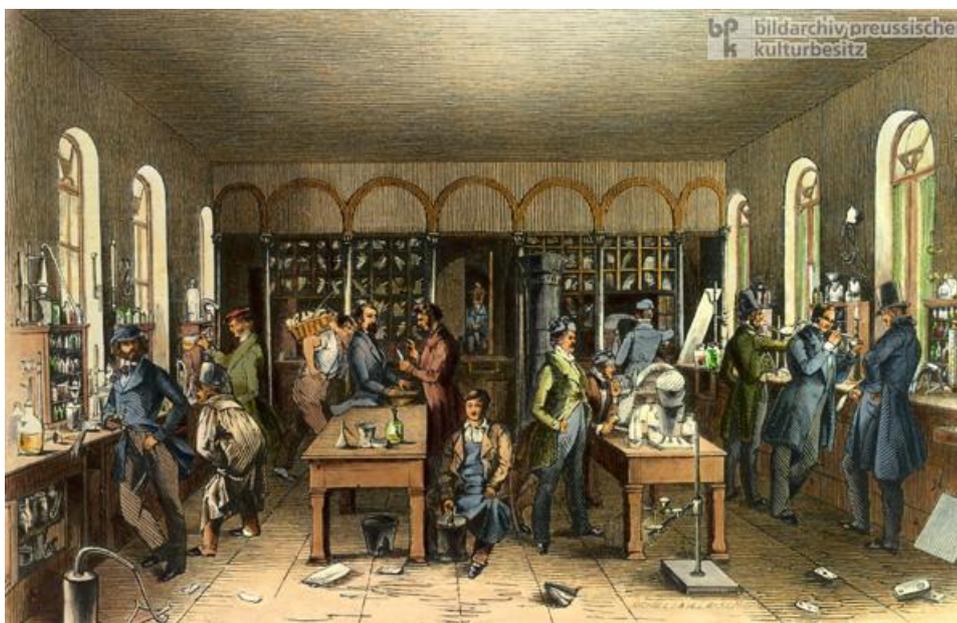


Figura 4 – Laboratório de J. Liebig, em 1840

A primeira série coerente de investigação experimental das reações orgânicas foi realizada com o álcool e seus derivados e o novo modo de classificar as substâncias orgânicas proposto por Dumas e Boullay, em 1828, também se referia a estas substâncias, na maior parte.

³³ Álcool corresponde ao etanol. O metanol foi isolado nos anos 1830 como *espírito* da madeira, por destilação seca da mesma.

³⁴ *Éter* neste contexto se refere à função orgânica, atualmente denominada de éster e ao próprio éter comum.

³⁵ Liebig, 1861 citado por Klein (2003, p. 86).

A investigação experimental e o ato de modelar as reações destes compostos conduziram ao desenvolvimento do conceito de substituição. Klein (2003, p. 207) afirma que durante os anos 1830, estes compostos tornaram-se “substâncias modelos” nos esforços dos químicos europeus para estender, da Química Inorgânica para a Orgânica, o modo de investigar as reações químicas, o conceito de constituição binária e o modo de classificação. Durante as primeiras três décadas do século XIX, o álcool e seus derivados levaram a uma prática experimental localizada na periferia da Química de Plantas, que coincidiu com o comércio farmacêutico. Pode-se inferir a importância destas substâncias pela citação de Jacob Volhard, um aluno de Liebig:

No desenvolvimento da Química Orgânica, o álcool e seus derivados desempenharam um papel semelhante ao representado pelo oxigênio e os óxidos na Química Mineral. De fácil acesso, procurado em enormes quantidades e em preços baixos, capaz de sofrer várias metamorfoses, o álcool serve para obter inumeráveis derivados bem definidos. A composição dos derivados, que é de fácil estudo, e sua constituição comparativamente simples tornaram inferência analógica a compostos mais complexos possível.³⁶

Ser de fácil acesso ou fácil produção tanto no sentido tecnológico quanto no econômico, e a capacidade para sofrer várias *metamorfoses*, por si só, não fazem do álcool uma substância modelo. O álcool comum é, de fato, uma substância muito reativa que podia ser transformada facilmente em um grande número de diferentes espécies orgânicas com os meios disponíveis da Química do início do século XIX. Nas primeiras três décadas do século, os químicos criaram uma enorme quantidade dos, então, denominados *éteres*, gás olefiante e alguns outros compostos orgânicos, ao misturar e aquecer (destilar) álcool e um ácido. O grupo dos derivados imediatos do álcool foi aumentado pelos produtos de oxidação, tais como aldeído, ácido acético, alcoolatos e produtos de halogenação. Segundo Dumas e Boullay (1827), “as transformações fortemente variadas, que o álcool sofre devido ao efeito de diferentes quantidades de ácido sulfúrico concentrado, representam um dos mais estranhos fenômenos da Química Orgânica”.

Resumidamente, comparado com outra substância orgânica pura disponível na Química no início do século XIX, como ácidos ou álcalis vegetais, o álcool podia ser produzido em grandes quantidades e em preço relativamente baixo e apresentava juntamente

³⁶ Volhard, 1909 citado por Klein (2003, p. 209).

com seus derivados, um sistema de reações em expansão, entretanto, para uma substância modelo, condições técnicas e epistêmicas adicionais são necessárias. Volhard ressaltou que a composição e constituição do álcool e seus derivados eram relativamente de fácil estudo e que analogias com compostos mais complexos eram possíveis. O álcool e seus derivados podiam ser incorporados à ordem existente da Química Inorgânica e propagar sua extensão ao domínio orgânico, o que é uma característica geral dos objetos modelos.

Alcoóis e éteres foram as primeiras substâncias obtidas em estado de relativa pureza e submetidas à análise quantitativa com sucesso. (KLEIN, 2003, p. 211). Esta, por sua vez, era uma pré-condição importante para a investigação das reações químicas orgânicas. A possibilidade de encaixar as reações de álcool com ácidos e éteres com base no esquema conceitual existente de decomposições de compostos binários, estabelecido na Química Inorgânica, foi outro aspecto crucial dessas substâncias. Várias características em comum da reação entre o álcool e ácidos por um lado, e das bases e ácidos inorgânicos por outro eram fáceis de reconhecer, mesmo no nível da observação experimental, isto é, sem construir o modelo de fórmula de reação. Havia primeiro o fato de que o álcool, realmente, reage com muitos ácidos e, de qualquer modo, os indícios mais importantes desta reação, na época denominados *éteres*, tinham um cheiro característico que ajudava na percepção e identificação dos mesmos. Segundo, como muitos saís, os *éteres* eram neutros e muitos deles podiam ser decompostos, numa reação reversível, com bases em ácido e álcool. Mesmo no nível fenomenológico da experimentação, havia uma analogia óbvia com a síntese de saís e suas decomposições no ácido e base correspondentes na Química Inorgânica.

A extensão da ordem química conhecida na Química Inorgânica para a Orgânica foi mais tarde incentivada pela aplicação das fórmulas químicas para construir modelos de reação e de constituição das substâncias orgânicas pelos químicos. Estes modelos de fórmulas exibiam a constituição binária do álcool, dos *éteres* e de muitos outros derivados do álcool, analogamente aos compostos inorgânicos, e os modelos de fórmula de reação se encaixavam no modelo geral das reações de deslocamento ³⁷ previamente desenvolvido na Química Inorgânica.

³⁷ Deslocamento significa dupla substituição.

Os químicos tiveram sucesso também em estabelecer analogias entre os *éteres* criados artificialmente e as substâncias orgânicas naturais, tais como açúcares e gorduras, através das modelos de fórmulas. No início do século XIX, as transformações das substâncias extraídas de materiais animais e vegetais no laboratório eram vistas como uma sequência de decomposições muito complicadas para qualquer reconstrução, visto que, na perspectiva atual, a maioria das substâncias se encontrava impura ou organizada de modo complexo. O simples fato de que era possível criar uma ordem em alguns casos foi excepcional e impactante.

Na Química do Carbono, os experimentos envolviam sequência de reações químicas ou *metamorfoses*, (KLEIN, 2003, p. 74) as quais produziam um número exponencial de derivados artificiais. Em 1848, Gmelin, professor de Química em Heidelberg, escreveu na quarta edição do seu livro:

A arte ³⁸ pode produzir um grande número de novos compostos. Muitos destes criados artificialmente podem ser descobertos na natureza. [...] O número daqueles que não são descobertos na natureza, que existem apenas na forma artificial, é desproporcionalmente maior. ³⁹

Os químicos de carbono, após 1840, continuaram a se ocupar com os problemas da classificação das substâncias orgânicas e, no seu contexto, adotaram explicitamente os termos dos naturalistas Jean Leopold Nicolas Frédéric Cuvier, ou simplesmente, Georges Cuvier, Etienne Geoffroy Saint-Hilaire e Augustin P. de Candolle (Suíça, 04/02/1778 – 09/09/1841). Em função da relação prioritária da Química Orgânica com a classificação, é bastante comum encontrar argumentos de que a Química Orgânica, até quase o final do século XIX, tinha caráter histórico-natural. Além da adoção dos termos dos historiadores naturais, o principal argumento parece ser que todo tipo de classificação é intrinsecamente histórico-natural. ⁴⁰

Bachelard, em *O pluralismo Coerente da Química Moderna*, expõe de forma clara a relação existente entre experimentação e classificação na Química:

O pensamento do Químico parece oscilar entre o pluralismo e a redução da pluralidade. Assim, primeiro se vê que a Química não hesita em multiplicar as

³⁸ Arte = técnica

³⁹ Gmelin, 1843-1870 citado por Klein (2003, p. 74).

⁴⁰ Knight (1978, p. 246), por exemplo, escreveu que a História Natural forneceu um paradigma para a Química no século XIX.

substâncias elementares. [...] Depois [...] sente-se a necessidade de um princípio de coerência, tanto para compreender as propriedades das substâncias compostas como para captar o verdadeiro teor das substâncias elementares. O químico multiplica de certo modo os distingo. É por um trabalho de diferenciação experimental que ele cria ou encontra substâncias novas [...] por trás de todo pluralismo pode-se reconhecer um sistema de coerência. Esse sistema sempre é mais ou menos hipotético. As hipóteses se são fecundas, têm dois papéis: a coordenação do saber e a deflagração de novas experiências. (BACHELARD, 2009, p. 7-8)

Filosofando sobre a diversidade do fenômeno químico, isto é, sobre a diversidade das substâncias, Bachelard argumenta que a redução da pluralidade ocorre através da criação de um sistema de classificação e que este contém hipóteses que geram novos experimentos:

Como o conhecimento de uma substância particular pode ser aprimorado, precisado, multiplicado pelo conhecimento de uma substância diferente, ou mais ainda pelo conhecimento extensivo do conjunto de substâncias? [...] De modo paradoxal, é possível dizer que se reduz a diversidade aumentando-a. Pois ao introduzir corpos novos em série de corpos incompletamente conhecidas, substitui-se o conhecimento dos corpos particulares pelo conhecimento da série. Simplifica-se completando. (BACHELARD, 2009, p. 24)

Bachelard acrescenta que a classificação não se dá mais só no âmbito da observação ou das experiências feitas, mas, de acordo com uma carta escrita por Laurent a Gerhardt, em 1845, deve levar à criação de novas substâncias:

Sua classificação não é boa; examine os homólogos e eles vão ajudá-lo a fazer a classificação. Sem uma idéia dominante, é impossível fazer alguma coisa. Conseguirá você obter algo de sua classificação? Não, nada, absolutamente nada, porque falta a idéia. Uma classificação tem de oferecer uma série de relações. Estou convencido de que, seja qual for o ponto de partida, sempre se chega a aproximações interessantes, contanto que esse ponto de partida seja uma idéia.

Bachelard afirma mais uma vez que “é a extensão que esclarece a compreensão. É o estudo em extensão que precede o estudo em compreensão, ao contrário de qualquer previsão de filosofia realista.” (BACHELARD, 2009, p. 56). Na Química Orgânica, confirma-se a importância de um estudo extensivo das substâncias, o que está claramente indicado na citação de Bachelard:

Na Química Orgânica, o composto artificial obtido pelos pesquisadores, o princípio natural que tentam reproduzir, não é um ser isolado, mas o fragmento de um todo mais extenso, a expressão particular de uma lei geral que se traduz por uma multidão de expressões análogas. O estudo dos casos semelhantes permite reconstruir o todo pelo pensamento e remontar à concepção da lei geral. [...] Todo corpo, todo fenômeno, como que representa um

elo contido em uma cadeia mais extensa de corpos, de fenômenos análogos e correlativos. Por isso não é possível realizá-lo individualmente, a menos que se dominasse toda a série de efeitos e de causas de que ele é uma manifestação particular. (BACHELARD, 2009, p. 61)

A necessidade de um estudo extensivo torna-se mais clara nas palavras de Bachelard:

Nas longas séries de carbonos homólogos estabelecidas pela ciência moderna, a substância realizada é apenas um exemplo da substância realizável. É a lei geral que conta, e ela só vale para inferir novas substâncias. A inferência vai não simplesmente de qualidades a qualidades, como permite a analogia de costume, mas de substâncias a substâncias. (BACHELARD, 2009, p. 61)

De acordo com Bachelard:

[...] a lei de homologia é uma lei de ontologia. [...] Nessa parte da epistemologia da Química estamos diante de substâncias que, por existirem, provam uma lei. O problema da classificação domina o problema do conhecimento de uma substância particular. [...] As substâncias novas não correspondem a seres encontrados pela observação, mas a seres realizados por uma experiência acoplada a uma teoria; de certo modo, elas são os diversos momentos de um método. São **conceitos** realizados. (BACHELARD, 2009, p. 61-62).

O estudo experimental das reações químicas permitiu aos químicos extrair conclusões sobre a composição e a constituição das substâncias. Constituição e composição, por sua vez, eram critérios básicos de classificação no século XVIII na Química Inorgânica e na Química do Carbono após 1830. Como Bachelard comentou o estudo experimental das reações químicas de uma substância, todavia, seguiu lado a lado com uma multiplicação exponencial dos compostos, isto é, todo estudo de uma reação química de uma determinada substância produzia novas substâncias, os produtos da reação. Além do mais, uma única reação não é suficiente para verificar a constituição de uma substância específica. Ao contrário, deve-se estudar um conjunto de reações, de acordo com o qual, no final, a interpretação de todas as experiências individuais é necessária para gerar uma imagem coerente dos grupos constituintes que se combinaram nas reações químicas.

Bachelard considera que:

[...] seria um grande equívoco fazer uma aproximação do método de classificação de Laurent, em 1845, com as denominações atribuídas por *Linnaeus* aos seres vivos, pois na nomenclatura adotada por Laurent, não se define um objeto pelo gênero próximo e pela diferença específica, detendo a atenção num ponto de uma série linear; fixa-se por meio do substantivo e do adjetivo um ponto de encontro de dois processos genéticos bem diferentes. Segundo esse método, existe um composto químico no ponto de cruzamento de duas ordens de síntese. Seria também possível, modificar as palavras, tornando o adjetivo um substantivo, e o substantivo um

adjetivo. Um não é mais imediato que o outro. Ambos são dois qualificativos fenomenológicos. (BACHELARD, 2009, p. 70)

Na Química experimental do Carbono, as classificações eram caracterizadas pelo estudo experimental de um conjunto de reações químicas, interpretadas e representadas em um sistema conceitual, o que nos permite concluir que experimentação e taxonomia eram formas complementares de raciocínio.

De acordo com Klein, ao abordar uma expansão sistemática de experimentos e sua coordenação com propósitos classificatórios, Bachelard refere-se ao trabalho coordenado em comunidades científicas de diversas regiões e, portanto, as séries de experimentos que culminaram em afirmações sobre a constituição de um composto orgânico específico e sua classificação necessitavam de comunicação, de trocas de substâncias e instrumentos, assim como condições institucionais e sociais. Klein acrescenta que, “se considerarmos o tipo de objetos científicos e a disposição destas coisas como um critério decisivo para comparar culturas científicas, como Tomas Kuhn fez, torna-se óbvio que houve uma ruptura entre a Química Orgânica anterior ao final dos anos 1820 e após 1840”. (KLEIN, 2003, p. 85).

Klein argumenta que a Química, anterior ao final dos anos 1820,

[...] lidava com materiais complexos extraídos de plantas e animais, e a forma de identificar e classificar estes materiais referia-se exclusivamente a substâncias orgânicas naturais, cuja ordenação, segundo suas propriedades e sua origem natural, resultava em duas árvores taxonômicas: uma representando a ordem de substâncias de plantas e outra representando a ordem de substâncias de animais. [...] Em contraste, na cultura experimental da Química do Carbono lidava quase que exclusivamente com compostos químicos puros e a classificação era baseada no conhecimento da composição e constituição das substâncias adquiridas pela investigação experimental das suas reações químicas. A origem natural não era mais um critério taxonômico, conseqüentemente, os compostos puros naturais e os produzidos artificialmente eram agrupados de acordo com as semelhanças na composição e constituição, gerando apenas uma árvore taxonômica. (KLEIN, 2003, p. 85)

Klein diferencia os conceitos de “cultura científica” e “paradigma” e defende que não havia um abismo profundo entre as duas culturas, mas que existiam zonas de sobreposição. Nos seus próprios termos: “Há continuidade na descontinuidade” e como consequência ela não supõe que a incomensurabilidade seja total, restringindo-a somente aos campos das duas culturas que estavam envolvidos com a identificação e com a classificação das substâncias orgânicas. Para Klein, a transformação que ocorreu entre 1827 e 1840 pode ser vista como uma lenta “metamorfose de uma tradição”. (KLEIN, 2003, p. 223) As duas

culturas conviveram por longo tempo, não cabendo, portanto, a denominação paradigma, que é excludente.

Considerando os argumentos de Klein e de Bachelard e o que foi exposto, conclui-se que as transformações que ocorreram entre 1827 e 1840 não se constituem apenas como uma preparação para os acontecimentos dos anos 1850. Estas transformações não se restringiram apenas ao modo ou aos critérios adotados para identificar e classificar as substâncias orgânicas, mas alteraram o próprio papel desempenhado pela classificação na construção do conhecimento deste campo científico.

A Química Inorgânica do século XIX ⁴¹ difere da Química Orgânica, uma vez que a primeira envolve arranjos simples de um grande número de elementos enquanto a segunda envolve arranjos complexos de uns poucos elementos, principalmente carbono, hidrogênio, oxigênio. Ouso dizer, então, que o conhecimento em extensão não é só importante como afirma Bachelard, mas é absolutamente necessário no contexto da Química Orgânica, e é esta necessidade que impõe à classificação um caráter ativo e preditivo. Repetindo Berthollet em relação aos compostos orgânicos: “Todo corpo, todo fenômeno, como que representa um elo contido em uma cadeia mais extensa de corpos”.

Diferentemente de outras áreas científicas, nas quais a classificação permitiu que uma lei fosse revelada, nesta, vai-se além, a classificação dialoga com a experimentação através das ferramentas de papel, isto é, das fórmulas racionais ou de constituição.

As fórmulas berzelianas tornaram-se ferramentas de papel entre o final dos anos 1820 e anos 1830. Quando se considera a construção de modelos de constituição e de reação química, na etapa inicial, a primeira fórmula diz respeito a expressar a porcentagem em peso dos elementos constituintes da substância, obtidas através da análise quantitativa. A fórmula bruta de Berzelius representa, então, a segunda fórmula, que preserva o significado e a referência da primeira fórmula, mas se associa à teoria das porções ou proporções químicas. De acordo com essa teoria, a fórmula significa que os componentes elementares observáveis - Carbono, Hidrogênio e Oxigênio - pela análise quantitativa consistem em porções invisíveis, de quantidades independentes, com um peso relativo de combinação invariante e característico, ou “peso atômico”. A partir destes pesos teóricos de combinação, a informação

⁴¹ No século XX, sobretudo em sua segunda metade ocorreu uma convergência das duas áreas com a expansão da Química de Coordenação e de Organometálicos.

quantitativa dada pela primeira fórmula pode sempre ser recalculada. Na etapa final, a fórmula ganha mais um significado que corresponde à constituição binária do composto em questão a partir de duas substâncias e também estipula a razão em peso dos dois constituintes imediatos em termos dos seus invariáveis pesos teóricos de combinação. Neste caso, a referência adicional e o significado se devem a simples manipulação da sequência de signos na segunda fórmula, resultando em duas fórmulas separadas pelo sinal de mais (+), que representam a terceira fórmula. Mais uma vez, a terceira fórmula preserva as informações e significados das duas primeiras enquanto adiciona uma nova informação. Finalmente, tudo isto é alcançado sem considerável aumento do sistema de signos.

A introdução do termo fórmula empírica por Berzelius, em 1833, e a sua diferenciação das fórmulas racionais, que foram rapidamente aceitas pela comunidade europeia, testemunham a mudança no emprego das fórmulas brutas no novo contexto da Química Orgânica. Antes, inseridas no conceito teórico das “porções químicas”, constituíam o próprio objeto de pesquisa; posteriormente, o referido conceito já não era mais relevante e as fórmulas empíricas se tornaram instrumentos para a pesquisa das fórmulas de constituição binária.

Segundo Kuhn,

A transição de um paradigma em crise para um novo do qual pode surgir uma nova tradição de ciência normal, está longe de ser um processo cumulativo obtido através de uma articulação do velho paradigma. É antes uma reconstrução da área de estudos a partir de novos princípios, reconstrução que altera algumas das generalizações teóricas mais elementares do paradigma, bem como muito dos seus métodos e aplicações. Durante o período de transição haverá igualmente uma diferença decisiva no tocante aos modos de solucionar os problemas. Completada a transição, os cientistas terão modificado a sua concepção da área de estudos, de seus métodos e de seus objetivos. (KUHN, 1982, p. 116)

Quando se considera os tipos de objetos que eram investigados, o conceito de matéria orgânica e as referências materiais correspondentes no laboratório, o modo de classificar as substâncias orgânicas, o tipo de experimentos e a auto imagem dos químicos, todos, mostram descontinuidade e apontam para uma ruptura entre a Química anterior a 1827 e a Química posterior a 1840. Relacionando o que foi exposto com as palavras de Kuhn e restringindo-as à mudança na classificação e no significado das fórmulas, creio que se pode associar a idéia de revolução científica ao período compreendido entre 1827 e 1840.

2.2 O Legado da Filosofia Natural – o Newtonianismo

A figura de Isaac Newton (Inglaterra, 25/12/1642 – 20/03/1727) dominou o iluminismo e a sua imagem predominante foi a de um filósofo mecânico. As idéias de Newton circularam em muitos relatos populares publicados na Inglaterra e por todo o continente. Em 1784, havia quarenta livros sobre Newton em inglês, dezessete em francês, três em alemão, onze em latim e um em italiano (HANKINS, 1985, p. 9). Com essa ampla divulgação, era possível a coexistência de várias leituras da obra de Newton no que diz respeito a seu método e a sua filosofia. Entretanto, além de filósofo mecânico, é possível ver traços do dinamismo nos seus escritos. Isaac Newton incorporou a idéia de forças à filosofia mecânica; isto é, ele aceitou a filosofia mecânica, mas não a negação da força. Na sua concepção, a matéria é passiva e o espaço absoluto e, na sua mecânica, a força agia entre todas as partículas aos pares. O movimento não se conservava e toda atividade provinha de Deus. Deus era a primeira causa, o espaço absoluto era um atributo ou um efeito de Deus.

Gottfried Wilhelm Leibniz (Alemanha, 01/07/1646 – 14/11/1716), ao contrário, argumentava que a força é inerente à matéria e, portanto, na sua concepção, a matéria é ativa, ou melhor, a matéria é um fenômeno, uma manifestação considerável de entidades metafísicas não-materiais que encerram todo o poder.

Com a introdução da força no vocabulário técnico da física, a questão tomou a seguinte forma: se essas forças deveriam ser tratadas como simplesmente inerentes à matéria ativa, isto é, a visão dinâmica, ou como algo sobreposto à matéria inerte e passiva, como um futuro componente na maquinaria mecânica? Uma vez aceito este último ponto de vista, havia ainda uma futura escolha a ser feita entre o tratamento das forças como primárias ou como sujeitas à explicação em termos de algum meio etéreo. Se este meio fosse introduzido, a questão original retornava: o meio poderia ser tratado como ambos: dinâmico⁴² ou mecânico, caso fosse considerado, respectivamente, uma matriz de forças ou um fluido material. (HENDRY, 1986, p. 10). Newton não se dispôs a tecer hipóteses mecânicas e, na maior parte do tempo, teve o cuidado de adotar uma posição neutra, mantendo-se em um domínio matemático-teológico. Todavia, no estudo da luz, do éter e da matéria, ele especulou livremente. Suas especulações, escritas nas famosas *Queries* (Questões) do *Opticks*, eram

⁴² O vocábulo dinâmico terá outro significado na física do século XIX. Neste contexto, ele se refere à força no sentido atribuído por Leibniz ao dinamismo.

também passíveis de interpretação mecânica e foi esta interpretação, reforçada pela filosofia de Locke, que fundamentou a ciência do iluminismo e a dita filosofia natural newtoniana do século XVIII. (HENDRY, 1986, p. 11).

A filosofia mecânica da ciência do século XVIII teve, portanto, três correntes principais: uma era a continuação do cartesianismo e as outras duas correntes eram tradicionalmente representadas pelas teorias dos fluidos imponderáveis, tais como aqueles de que se supunha constituir a eletricidade, e pelas teorias que incorporavam sistemas de partículas e vácuo com forças entre as partículas. A filosofia mecânica avançou rapidamente na Inglaterra e na França sob a influência conjunta de Isaac Newton e John Locke (Inglaterra, 29/08/1632 – 28/10/1704). (HENDRY, 1986, p. 13)

A Escócia e a Alemanha acolheram a evolução da filosofia dinâmica, baseada nos elementos dinamistas dos trabalhos de Isaac Newton, na filosofia cética de David Hume (Escócia, 26/04/1711 – 25/08/1776) e na filosofia de Leibniz.

Em 1756, na sua síntese, *Physical Monadology*, Immanuel Kant (na atual Rússia, 22/04/1724 – 12/02/1804) tentou reconciliar a filosofia natural de Newton e a de Leibniz através do tratamento da matéria como composta de centros não extensos de forças atrativas e repulsivas. Dois anos mais tarde, em sua *Theoria Philosophiae Naturalis*, de 1758, o filósofo natural Roger Boscovich apresentou uma teoria semelhante. As duas teorias eram em algum sentido mecanicistas, pois os centros pontuais de que se supunha constituir a matéria não resultavam das forças como na teoria de Leibniz. Os átomos permaneciam como entidades primeiras, mas as teorias eram também dinamistas, uma vez que as forças observadas, por estarem associadas à matéria, eram consideradas como uma propriedade primária desta, ao invés de qualquer qualidade mecânica hipotética. Os átomos-pontuais não tinham extensão e a outra qualidade mecânica principal – impenetrabilidade – era tratada como uma consequência de forças extremas repulsivas exercidas pelos átomos a uma pequena distância. (HENDRY, 1986, p. 14).

Durante o século XVIII, calor e eletricidade eram geralmente explicados pela suposição de fluidos imponderáveis e de forças agindo entre as partículas destes fluidos e os átomos da matéria comum. Essas teorias geralmente qualitativas e especulativas foram colocadas à margem da ciência mecânica quantitativa, embora, no final do século XVIII, tenham ocorrido algumas tentativas para tratar matematicamente o calor e a eletricidade. O éter newtoniano e as forças entre partículas, especialmente como proposto nas *Queries*,

tiveram um papel relevante na formação dessas teorias. A força química ou *afinidade* e a teoria da eletricidade de B. Franklin (EUA, 17/01/1706 – 17/04/1790) são alguns exemplos desta influência.

Para a Química do século XIX, a herança da filosofia corpuscular do século XVII foi transmitida através das *Queries* propostas por Newton nas edições posteriores do *Opticks*. No que diz respeito às teorias da matéria, a Questão 31, em particular, influenciou diretamente vários filósofos naturais, como por exemplo, Bryan Higgins (Irlanda, 1737? – Inglaterra, 1818), que de acordo com o comentário do próprio Dalton, “fez uso das idéias de Newton”.⁴³ Higgins, também, se aproximou vagamente da idéia de que os átomos dos elementos têm pesos diferentes e da hipótese de volumes iguais - números iguais (PARTINGTON, 1962, p. 735). Houve, também, a teoria atomista de William Higgins, sobrinho de Bryan. Suas “partículas últimas” eram idênticas em peso. O próprio Dalton se inspirou nesta Questão para formular a sua teoria atômica.

Na Questão 31, Newton escrevera sobre seus *átomos*:

Parece provável que Deus, no princípio, tenha formado a matéria em partículas sólidas, maciças, duras, impenetráveis e móveis, com tamanhos e formas tais, e com tais outras propriedades, e em tal proporção com o espaço, como mais adequadamente conduziam à finalidade para a qual Ele as havia criado; e, sendo sólidas, essas partículas primitivas são incomparavelmente mais duras do que qualquer corpo poroso que se componha delas, duras a ponto de nunca se desgastarem nem se partirem em pedaços, e nenhum poder ordinário é capaz de dividir o que o próprio Deus fez uno na criação original. Enquanto as partículas permanecem inteiras, podem compor corpos de uma mesma natureza e textura em todas as épocas; mas, caso elas se desgastassem ou se partissem em pedaços, a natureza das coisas, que depende delas, se modificaria [...]. Portanto, para que a natureza seja duradoura, as mudanças das coisas corpóreas devem ser situadas apenas nas várias separações e nas novas associações e movimentos dessas partículas permanentes, sendo os corpos compostos passíveis de se quebrar não no meio das partículas sólidas, mas nos locais em que essas partículas se juntam e se tocam apenas em alguns pontos.⁴⁴

A proposição 23 do livro dois dos *Principia* também oferece uma visão que tende para o atomismo, na qual Newton mostra que um gás composto de partículas que se repelem por uma força inversamente proporcional à distância entre elas obedeceria à lei de Boyle.

⁴³ Dalton, 1804 citado por Partington (1962, p. 767).

⁴⁴ Newton, 1706 citado por Westfall e Cohen, (2002, p. 77). No *Opticks* de 1706 (edição em latim), a Questão 31 não tinha este número.

Ainda, no prefácio da 5ª edição dos *Principia*, Newton escreveu sobre as forças que operam na natureza, incluindo aquelas que agem entre as menores partículas, que, se conhecidas, a sua mecânica poderia, então, abranger o curso inteiro da natureza:

Meu desejo é que possamos explicar todo o resto dos fenômenos da natureza pelo mesmo tipo de raciocínio dos princípios mecânicos, pois sou levado a suspeitar, por muitas razões, que os fenômenos podem depender de certas forças, pelas quais as partículas dos corpos, por algumas causas até agora desconhecidas, são mutuamente impelidas uma em direção a outra e se mantêm coesas em números regulares ou são repelidas e recuam. (ROCKE, 1984, p. 2)

O atomismo mecânico enfrentou o problema de como introduzir tipos apropriados de atividades no mundo contando apenas com formas, tamanho e movimento. A explicação da elasticidade, da gravidade e das questões químicas não foi bem sucedida nestes termos. Newton supôs que forças características operavam entre as menores partes dos elementos. O rearranjo em uma reação química devia ser explicado apenas em termos das forças relativas das afinidades envolvidas. A elasticidade era atribuída a forças atrativas e repulsivas que agiam entre as partículas de uma substância elástica.

Não há dúvidas de que Newton compartilhou a suposição de que há um só tipo de matéria homogênea, da qual todos os átomos são compostos com os antigos filósofos mecânicos. Isto está claro pelo modo como Newton explicou as diferentes densidades da matéria observável em termos da quantidade de espaço que intervinha entre os átomos componentes.

Newton desenvolveu teorias na Óptica e na Química que eram atomistas no sentido de que elas buscavam explicar propriedades ópticas e químicas invocando partículas que interagiam e estavam além do alcance da observação. Contudo, suas partículas não eram as *últimas*. A posição de Newton sobre as menores partículas das substâncias químicas era semelhante àquela de Robert Boyle (Irlanda, 25/01/1627 – Inglaterra, 30/12/1691). Elas eram consideradas como constituídas de uma hierarquia de partículas menores ainda, idênticas e cujo arranjo em vários modos formava as menores partículas que poderiam ser descobertas pelos químicos nas substâncias. A transmutação não era, então, uma impossibilidade, mas simplesmente uma mudança química em um nível mais profundo. Este ponto de vista mecânico influenciou muitos químicos do século XVIII e do próximo século, como por exemplo, Davy.

Na medida em que as menores partículas se mantinham unidas pelas forças, o problema da condição ontológica da força permanecia. Muitos químicos do século XVIII foram dominados por essa busca newtoniana de forças de curto alcance análogas à força gravitacional, possuídas pelas partículas *últimas* homogêneas da matéria. Na Química, vamos descobrir o desenvolvimento bem sucedido desta concepção nas teorias e nas tentativas de mensurar as *afinidades* químicas.

Não importa quão atraente a redução do mundo material a partículas interagindo por meio de forças possa parecer, deve-se reconhecer que o suporte empírico para esta idéia era insuficiente. As afinidades que se supunha agir entre os átomos químicos eram postuladas somente com base no comportamento químico observado de grande parte das substâncias manipuladas no laboratório, entretanto os newtonianos não formularam uma teoria atômica que pudesse ser usada para prever o fenômeno químico no nível experimental. (CHALMERS, 2005, p. 12).

O problema que incomodava aqueles que buscavam um suporte experimental para teorias atômicas é mais evidente na Química, pois, embora muitos químicos do século XVIII abraçassem versões da Química newtoniana, sua prática química nada devia a elas. Como filósofos, eles defendiam o atomismo, mas, como químicos experimentais, trabalhavam separadamente dele.

A tabela de graus de relação de Etienne Geoffroy, em 1718, envolvendo o uso de ácidos minerais para formar arranjos de sais, é um exemplo do que foi dito. A tabela resumia dados experimentais adquiridos ao manipular substâncias no laboratório e tornou-se um instrumento eficiente para ordenar as experiências químicas e guiar a busca de novas reações e, de acordo com Klein, mostrar como uma grande parte da Química experimental da época podia ser construída como uma tradição prática separada de uma metafísica especulativa, atomística ou qualquer outra.⁴⁵

Alguns historiadores seguiram o tema newtoniano na Química – a teoria das *afinidades*, através dos trabalhos de Geoffroy, Georges Louis Leclerc – Conde de Buffon (França, 07/09/1707 – 16/04/1788), J. Black (França, 16/04/1728 – Escócia, 06/12/1799), Louis Bernard Guyton de Morveau (França, 04/01/1737 – 02/01/1816), William Higgins

⁴⁵ Klein, 1995, citada por Chalmers (2005, p. 14).

(Irlanda, 1763 – 06/1825), Carl Friedrich Wenzel (Alemanha, 1740 – 1793) ⁴⁶, B. Richter (integra a Alemanha, 10/03/1762 – Alemanha, 04/04/1807) e outros (ROCKE, 1984, p. 7). Claude Louis Berthollet (integra a França, 09/12/1748 – França, 06/11/1822) modificou significativamente a teoria ao negar a característica *eletiva* da *afinidade* química, substituindo-a por uma versão mais complexa e relativa que antecipava as modernas idéias sobre equilíbrio químico e ação das massas. Para Berthollet, a afinidade não era uma força absoluta, mas poderia ser modificada por fatores tais como concentração relativa dos reagentes, solubilidades, elasticidade (volatilidade) e coesão (precipitação) dos produtos.

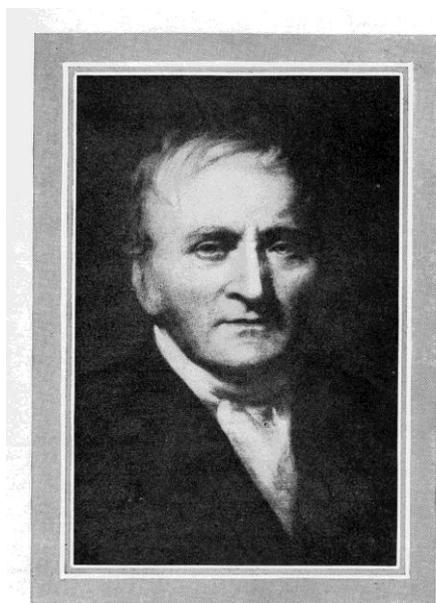
As tabelas de afinidades do século XVIII foram empregadas por muitos químicos que interpretavam as afinidades, caracterizando-as como atrações entre os átomos químicos, embora tal suposição não tenha acrescentado nada que pudesse ser, de forma geral, representado em termos de combinação de substâncias químicas no laboratório. (CHALMERS, 2005, p. 14).

É possível, portanto, perceber duas correntes explicativas na Química do século XIX: uma consoante à tradição da filosofia natural newtoniana e outra derivada da tradição da história natural. Na primeira, a explicação se faz em termos de corpúsculos elementares, massas e afinidades. Na segunda, a prática da Química Vegetal, Química Animal, Química Agrícola e Química Fisiológica ⁴⁷ levou à investigação dos constituintes e produtos derivados de organismos vegetais e animais. O desenvolvimento das teorias de estrutura molecular dentro de uma tradição da história natural explica as atividades das moléculas químicas na linguagem biológica da forma e da função ao invés da linguagem mecânica de matéria, movimento e força.

⁴⁶ Wenzel defendia que a concentração de uma substância influenciava a afinidade química entre elas e demonstrou que a razão de dissolução de um metal em ácido é proporcional à concentração do ácido.

⁴⁷ A distinção entre Química Orgânica e Inorgânica foi expressa pela primeira vez por Bergman em 1780. Nos séculos XVI e XVII, as substâncias eram identificadas de acordo com as suas origens. Essas fontes eram os reinos animal, vegetal e mineral. (LEICESTER, 1971, p. 172).

3 O ATOMISMO DE DALTON



John Dalton

Figura 5 – John Dalton
1766-1844

Thou knows IT MUST BE SO, for no man can split an atom. (Dalton, 1820).

John Dalton nasceu em 6 de setembro de 1766 em Eaglesfield (Inglaterra) e foi educado como membro da Sociedade dos Amigos. Aos doze anos começou a lecionar, quando ainda iniciava os seus estudos de matemática com Elihu Robinson. Provavelmente, foi ele quem despertou o interesse de Dalton pela meteorologia (PARTINGTON, 1962, p. 755).

Em 1781, Dalton mudou-se para Kendal, cidade na qual permaneceria por doze anos. Como assistente na de escola Kendal, Dalton, além de ministrar aulas em uma escola quaker,⁴⁸ apresentou conferências para um público interessado em ciências. Sob a influência de John Gough, um filósofo natural cego, adquiriu o hábito de registrar de modo sistemático suas

⁴⁸ Quaker é o nome dado a um membro de um grupo religioso de tradição protestante, chamado Sociedade Religiosa dos Amigos (Religious Society of Friends), criada em 1652, pelo inglês Georges Fox. Seus membros ficaram conhecidos como quakers.

observações sobre os fenômenos atmosféricos a partir de 1787, hábito que manteve regularmente por toda a sua vida.

Para que se tenha idéia do universo de Dalton em Kendal, transcrevo abaixo um trecho de sua carta para Peter Crossthwait em 1783:

John Gough é [...] um perfeito mestre do latim, do grego e do francês. [...] Sob sua orientação, adquiri um bom conhecimento delas. Ele compreende bem todos os ramos da matemática. [...] É bem proficiente em astronomia, química, medicina, etc. Tem a vantagem de ter todos os livros que deseja. [...] Ele e eu fomos muito íntimos por um longo tempo, já que nossos objetivos eram comuns – matemática e filosofia. (THACKRAY, 2007, p. 564).

Provavelmente foi com Gough em Kendal que Dalton leu os *Principia*, talvez quando este contribuía com artigos matemáticos para o *Ladies' Diary* no período de 1784 a 1794 (PARTINGTON, 1962, p. 767) o que justifica a forte influência de Newton na sua concepção da matéria.

3.1 Da Primeira Teoria da Mistura de Gases aos Átomos Químicos

Em 1793, Dalton chegou a Manchester através da indicação de pessoas influentes de Kendal e foi nomeado tutor de matemática e filosofia natural no New College, onde permaneceu até 1800. Seu interesse por meteorologia levou-o a estudar o ar atmosférico e os gases que o compõem.

No ano seguinte à sua chegada em Manchester, Dalton começou a ensinar Química, usando como livro texto os *Elements of Chemistry* – tradução inglesa do tratado de Lavoisier, outra forte influência presente em Dalton. Ingressou então na sociedade literária e filosófica da cidade, da qual se tornou secretário em 1800, vice-presidente em 1808 e presidente em 1817. (PARTINGTON, 1962, p. 757).

No final do século XVIII, já se sabia que a atmosfera era composta por nitrogênio, oxigênio, gás carbônico e vapor d'água. Não se tratava mais de uma atmosfera simples e esse conhecimento fez surgir algumas questões como, por exemplo: se esses gases formavam uma mistura ou um composto gasoso a partir de alguma combinação química entre eles? Ou ainda, se era uma mistura, então, por que a atmosfera não se apresentava separada em camadas de

composições químicas e densidades diferentes com o dióxido de carbono mais pesado em uma concentração maior nas camadas inferiores da atmosfera, seguido do oxigênio, vapor d'água e por último o nitrogênio? ⁴⁹

Para Dalton “é certo que a gravidade específica de um gás não é igual à gravidade específica da partícula, pois as partículas últimas de água ou vapor possuem, com certeza, gravidade específica maior que aquelas do oxigênio, entretanto, o gás oxigênio é mais pesado que o vapor”. ⁵⁰ Conseqüentemente, para Dalton, a gravidade específica dos gases e o peso relativo das suas partículas últimas não são idênticos.

Sabia-se também que a composição da atmosfera era praticamente constante, como mostravam as observações de Dalton realizadas em vários lugares. Essas observações foram corroboradas pelas duas subidas de Gay-Lussac em um balão no ano de 1804. Gay-Lussac recolheu amostras da atmosfera até a altitude máxima de 7016 metros, e embora a pressão fosse menor, a porcentagem dos constituintes gasosos da atmosfera era a mesma.

A opinião que prevaleceu, a partir dos anos 1780 até o início do século XIX, foi aquela de que o vapor d'água estava dissolvido no ar como o sal na água e que a homogeneidade era resultante de uma fraca combinação entre os vários gases (PARTINGTON, 1962, p. 763), isto é, causada por um tipo de atração intermediária, que só se diferencia da atração química em seu grau de força. (PARTINGTON, 1962, p. 744).

O alto índice pluviométrico da cidade de Manchester propiciava a Dalton, constantemente, uma quantidade enorme de dados meteorológicos. ⁵¹ Dalton acreditava que a relação existente entre o vapor d'água e os gases presentes na atmosfera fosse puramente mecânica e que cada gás se comportava fisicamente e não quimicamente como sugerido por Davy, Thomas Thomson, John Bostock (Inglaterra, 1773 – 06/08/1846), John Murray (Escócia, 1786? – 1851), John Gough (Inglaterra, 17/01/1757 – 28/07/1825) e outros. Murray argumentou que Dalton estava errado em supor que a existência da atração química entre as partículas resultava sempre em combinação química, que a atração podia ser exercida, embora

⁴⁹ Nesta época considerava-se que os gases nitrogênio e oxigênio fossem constituídos por átomos simples, mas se sabia que o oxigênio era mais pesado que o vapor d'água.

⁵⁰ Dalton, 1803, caderno de anotações, p. 246 citado por Roscoe e Harden (1896, p. 27).

⁵¹ As conferências e notas de laboratório de Dalton reunidas em 12 volumes foram preservadas na Sociedade Filosófica e Literária de Manchester. Em 1938, alguns já haviam desaparecido, porém o restante foi destruído por um ataque aéreo da força alemã na noite de 23 a 24 de dezembro de 1940. (PARTINGTON, 1962, p. 761).

a elasticidade dos gases pudesse evitar a produção de diferentes substâncias e que havia “numerosas nuances de combinação”. Este era também o ponto de vista de Berthollet, que distinguia dissolução de combinação diferentemente de Louis Joseph Proust (França, 26/09/1754 – 05/07/1826). (PARTINGTON, 1962, p. 774). De acordo com Berthollet, as soluções eram compostos químicos verdadeiros de composição variável e as combinações, que pareciam ocorrer em proporções fixas, se deviam a propriedades físicas tais como a volatilidade ou a tendência à precipitação ou à cristalização. Estas propriedades detinham a reatividade química e estabilizavam as combinações.⁵²

Em 1810, Dalton explicou em uma conferência, na *Royal Institution*, o raciocínio que o levou a pensar dessa maneira: ao tentar adaptar a teoria química da atmosfera, à concepção Newtoniana de partículas ou átomos que se repelem, ele construiu **no papel** esquemas de combinações entre os gases de acordo com a composição da atmosfera e concluiu que não havia partículas suficientes de água para formar grupos de três partículas com o oxigênio e o azoto. Quando tentou combinar oxigênio e nitrogênio, o oxigênio, também, não era suficiente. Tentou, ainda, colocar todo o nitrogênio remanescente na mistura e considerar como o equilíbrio devia ser obtido e percebeu que essas combinações geravam uma nova mistura que se separaria devido à diferença dos pesos dos novos gases formados com as combinações químicas. Para remediar esse efeito, ele tentou estender o invólucro de calórico das partículas mais pesadas a fim de torná-las maiores e, portanto menos densas. Essa possibilidade foi abandonada, visto que nessas circunstâncias a atmosfera exibia a densidade do nitrogênio.

Nas próprias palavras de Dalton em 1810:

Fui obrigado a abandonar a hipótese da constituição química da atmosfera, como irreconciliável com o fenômeno, porém havia ainda uma alternativa, cercar todas as partículas de água, de oxigênio e de azoto,⁵³ com calor e torná-las centros respectivos de repulsão, o mesmo que fazer de um estado de mistura um estado simples. (PARTINGTON, 1962, p. 768).

⁵² De acordo com Berthollet, a afinidade química não era uma força absoluta, mas, podia ser modificada por fatores tais como a concentração relativa dos reagentes, solubilidade, “coesão” e “elasticidade” (precipitação e volatilização) dos produtos. Berthollet apontou a circularidade na distinção de Proust entre compostos químicos e misturas físicas, pois Proust definia qualquer falha para exibir proporções definidas como mistura. Na polêmica com Berthollet, Proust adotou uma postura empirista enquanto Berthollet defendeu uma posição fisicalista. Para Berthollet as combinações químicas não estavam necessariamente restritas às proporções definidas. As substâncias podiam se unir em um *continuum* de proporções de peso entre o máximo e o mínimo. Para Proust, os compostos verdadeiros só eram formados sob a condição rigorosa de uma ou duas proporções no máximo entre os elementos, enquanto as soluções ou misturas podiam ser obtidas em uma variação de proporções cujos extremos estavam infinitamente separados.

⁵³ Nome dado ao gás nitrogênio na época.

Suas observações diárias sobre o tempo, durante um período de cinco anos, resultaram no seu primeiro livro - *Meteorological Observations and Essays* (Observações e Ensaaios Meteorológicos), de 1793. Os ensaios incluem entre outros, “uma teoria do estado do vapor na atmosfera”. A teoria era que:

[...] evaporação e condensação do vapor não são resultados de afinidades químicas, mas que vapor aquoso sempre existe como um fluido *sui generis*, difuso entre o resto dos fluidos aéreos. [...] Não há necessidade de se supor uma atração química no caso.⁵⁴

A idéia de que, em uma mistura de gases, cada gás atua de modo independente apareceu pela primeira vez nas *Observações Meteorológicas*: “O vapor d’água (e provavelmente o vapor da maioria dos outros líquidos) existe sempre na atmosfera em um estado independente”.⁵⁵

Dalton continuou a pensar sobre a questão do vapor d’água na atmosfera como é possível perceber a partir dos três artigos que leu para a Sociedade de Manchester no período compreendido entre 1799 e 1800. No primeiro (março de 1799), discutiu a relação entre a chuva, o orvalho, o transbordamento da água dos rios e a evaporação. Repetiu sua afirmativa de 1793, que o vapor d’água não está quimicamente combinado na atmosfera e que a quantidade de vapor d’água no ar aumentava com o aumento da temperatura, isto é, que a pressão do vapor é determinada pela temperatura. Dalton formulou o conceito de pressão de vapor da água e estendeu seus estudos para incluir o fenômeno em outros líquidos. Definiu também o ponto de orvalho que ele denominou de “temperatura extrema”.

Os dois artigos seguintes foram *Experiments and Observations on the Power of Fluids to conduct Heat* (abril de 1799) e *Experiments and Observations on the Heat and Cold produced by the Mechanical Condensation and Rarefaction of Air* (junho de 1800).⁵⁶

Em 14 de setembro de 1801, Dalton publicou, primeiramente no *Journal of Natural Philosophy, Chemistry and the Arts*, sua *New Theory of the Constitution of Mixed Aeriform Fluids, and Particularly of the Atmosphere* (Nova teoria da Constituição de fluidos aeriformes

⁵⁴ *Meteorological Observations and Essays*, 1793, citado em Thackray (2007, p. 567).

⁵⁵ *Meteorological Observations and Essays*, 1793, citado em Thackray (2007, p. 567).

⁵⁶ Partington (1962, p. 765) cita também o artigo “Experimental Essays to determine the Expansion of Gases by Heat, and the Maximum of Steam or Aqueous Vapour which any Gas of a given temperature can admit of; with observations on the common and improved Steam Engines” de abril de 1800, que não foi publicado.

misturados e particularmente da atmosfera).⁵⁷ Nesta, Dalton explicou a homogeneidade da atmosfera supondo que átomos de um tipo não repelem átomos de outro tipo, mas repelem os de seu próprio tipo. Essa hipótese justificava a difusão de qualquer gás através do outro, independentemente das suas densidades. A primeira teoria da mistura de gases inclui a primeira afirmação clara que:

Quando dois fluidos elásticos, denominados A e B, são misturados, não há qualquer repulsão mútua entre suas partículas, isto é, as partículas de A não repelem as de B, como o fazem entre si. Consequentemente, a pressão ou peso total sobre qualquer partícula deve-se apenas às de sua própria espécie. (DALTON, 1801).

Nesse enunciado encontra-se o conteúdo do que ficou conhecido como lei das pressões parciais. É possível perceber a relação com o seu trabalho de 1793 e a influência de Newton no que diz respeito às propriedades de um gás constituído de partículas, discutido nos *Principia*, vol. 2, na proposição 23.⁵⁸ Cada gás se comportaria como um fluido elástico newtoniano, atuando como se os outros gases não estivessem presentes na mistura. Nesta proposição, Newton propõe uma explicação para a lei de Boyle – relação entre pressão e volume de ar – recorrendo a partículas que se repelem.

Na época de Newton, o ar era apenas um fluido elástico homogêneo, isto é, suas partículas eram todas do mesmo tipo. Para uma atmosfera composta (mistura) de diferentes tipos de partículas, como o ar atmosférico da época de Dalton, o modelo de Newton não era adequado. Além de Newton, Lavoisier também é uma forte influência na concepção de Dalton do estado gasoso – a combinação do princípio material com o calórico foi apropriada de Lavoisier.⁵⁹ Ao rodear as partículas com atmosferas de calórico que se repeliam, Dalton combinou as visões de Newton e Lavoisier e forneceu uma hipótese plausível para a suposta repulsão das partículas gasosas que Newton havia postulado, mas nunca explicado. A idéia de que esse invólucro de calor era o responsável pela repulsão entre as partículas era uma consequência natural da teoria do calórico, pois era facilmente observado que o calor fluía de

⁵⁷ Primeira versão ou primeira teoria das misturas gasosas.

⁵⁸ “Se a densidade de um fluido composto de partículas, que se repelem mutuamente, é proporcional à pressão, as forças centrífugas de repulsão são inversamente proporcionais às distâncias entre seus centros e, reciprocamente, partículas que se repelem mutuamente por forças inversamente proporcionais às distâncias entre seus centros constituem um fluido elástico cuja densidade é proporcional à pressão.”

⁵⁹ Muito do primeiro volume de *A New System of Chemical Philosophy* foi elaborado com as propriedades do calórico ou da matéria do calor.

uma substância quente para uma mais fria, portanto a substância do calor era mutuamente repulsiva.

Dalton pensou a partícula de um gás como sendo constituída “de um átomo central de matéria sólida extremamente pequena, rodeado por uma atmosfera de calor, de grande densidade e rarefazendo-se aos poucos de acordo com alguma potência da distância”. (DALTON, 1808-1810, p. 147). Reformulou a idéia original de Lavoisier, que admitia uma repulsão universal dos calóricos, restringindo a repulsão às partículas de mesma identidade química. Estas suposições justificariam a não estratificação dos gases da atmosfera e a independência das pressões gasosas.

Posteriormente, Dalton enunciou a lei das pressões parciais como se segue:

Quando qualquer mistura de dois ou mais gases atinge um equilíbrio, a energia elástica de cada gás contra a superfície do recipiente ou de qualquer líquido é precisamente a mesma que haveria se ele fosse o único gás presente ocupando todo o espaço, e todos os outros tivessem sido retirados. (PARTINGTON, 1962, p. 767).

No mesmo ano de 1801, Dalton leu quatro ensaios para a Sociedade Filosófica de Manchester que o tornou conhecido na Europa. São eles: (1) *Experimental Essays On the Constitution of Mixed Gases*, lido em dois de outubro, (2) *On the Force of Steam or Vapour from Water and other Liquids in different Temperatures, both in Torricellian Vacuum and in Air*, lido em 16 de outubro, (3) *On Evaporation*, lido em 30 de outubro e (4) *On the Expansion of Gases by Heat*, lido entre outubro de 1801 e abril de 1802.

No primeiro ensaio, Dalton não usa a palavra átomo e sim partículas últimas e no final ele expõe um diagrama (figura 6) da estrutura da atmosfera, no qual as partículas do gás carbônico estão representadas por pequenos triângulos pretos, do vapor d' água por asteriscos, do gás nitrogênio por pontos e as partículas do gás oxigênio por pequenos losangos.

É possível perceber a hipótese que sustenta a *lei das Pressões Parciais* de Dalton. Partículas diferentes representam os diferentes gases presentes na atmosfera, de modo que, de acordo com a interpretação de Dalton da teoria newtoniana, átomos iguais não poderiam se encontrar próximos (se repeliriam), e átomos diferentes não exerceriam qualquer efeito um sobre o outro. Se observarmos o número de partículas na mistura gasosa, percebe-se que o gás nitrogênio seria o responsável pela maior pressão parcial e em seguida, o oxigênio. Já o vapor de água e o gás carbônico, por apresentarem o menor número de partículas, exerceriam as

menores pressões parciais. Com essa teoria das misturas gasosas, Dalton conseguia explicar de que modo os gases estariam dispersos na atmosfera.

Cada um dos gases que compõem a atmosfera composta apresentaria uma pressão parcial idêntica àquela que apresentaria se estivesse em uma atmosfera simples, isto é, se não estivesse misturado a outros gases.

Alan Rocke expõe, em *Chemical Atomism in the Nineteenth Century*, seus argumentos de que as idéias apresentadas na teoria de 1801 já estão ancoradas por elementos da “teoria madura do átomo químico de Dalton”. Considerar anômala a homogeneidade da atmosfera para teorias físicas de mistura de gases, por exemplo, pressupõe a idéia de que os átomos dos diferentes elementos têm características diferentes e pesos diferentes e que nas mesmas condições de temperatura e pressão, volumes iguais de quaisquer dois gases contêm igual número de partículas. Se a característica distinta dos átomos de elementos diferentes fosse forma ou volume ao contrário do peso, a atmosfera permaneceria homogênea na ausência de qualquer atração química. Rocke considerou também que esse pressuposto não era só de Dalton, mas de vários pesquisadores da mesma época.

De acordo com o diagrama apresentado por Dalton para ilustrar a atmosfera, na sua primeira teoria da mistura de gases, em 1801, as partículas de cada gás estão colocadas equidistantes entre si, porém não equidistantes das partículas diferentes e o número de partículas de cada gás, mostradas na figura 6, é proporcional a sua pressão parcial. Isto implica a hipótese de volumes iguais - números iguais e, portanto, Dalton acreditava também na segunda suposição (ROCKE, 1984, p. 23).

Outro argumento colocado por Rocke diz respeito ao fato de Dalton considerar, ao examinar a teoria química da atmosfera, compostos com pequeno número de átomos constituintes nas suas combinações o que norteará sua síntese química no futuro.

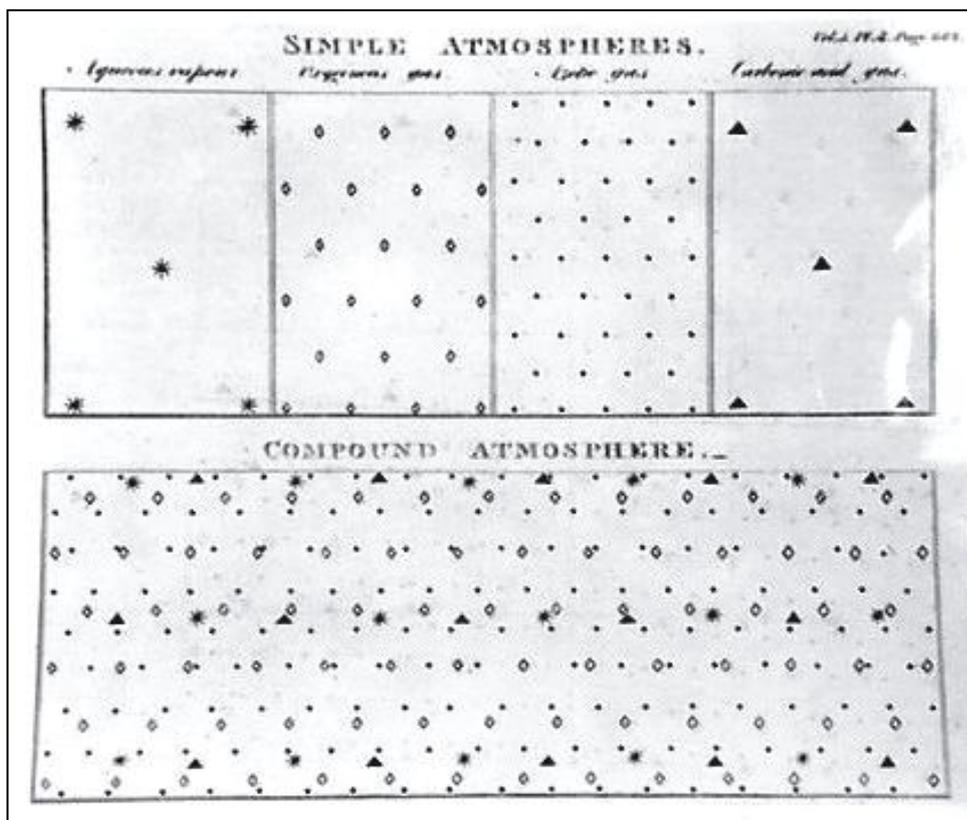


Figura 6 – Representação de Dalton para a constituição atômica da atmosfera terrestre, de acordo com sua primeira teoria das misturas gasosas

Como já foi comentado, Dalton não tinha que competir apenas com a teoria de que o ar atmosférico era um composto de oxigênio e nitrogênio, mas também com outra teoria, freqüente na época, que os gases da atmosfera estavam dissolvidos uns nos outros. Em qualquer um dos casos, supunha-se uma interação química entre os gases. Dalton concluiu que os gases da atmosfera formavam apenas uma mistura. A não inclusão da afinidade química como uma força agindo na atmosfera provocou a reação de químicos conceituados como Berthollet, Davy e Thomas Thomson. Este último posteriormente tornou-se um grande divulgador da teoria atômica de Dalton.

A preocupação em mostrar a validade de suas idéias a respeito da natureza dos gases que constituem a atmosfera levou Dalton a continuar sua pesquisa, enveredando pelo caminho da natureza da dissolução dos gases em água e do problema de determinar o peso relativo de diferentes gases em relação uns aos outros. Aqui se encontra o germe da sua teoria atômica (FILGUEIRAS, 2004, p. 40).

Durante os anos de 1802 e 1803, Dalton e Henry realizaram experimentos sobre a solubilidade dos gases em água. Henry procurou determinar a solubilidade do gás carbônico

em água, visto que Priestley já havia estudado a solubilidade deste gás anteriormente. Henry se deparou com grandes variações em suas medidas, embora a pressão e temperatura fossem constantes. A solução para este problema foi sugerida por Dalton. A verdadeira solubilidade do gás carbônico só poderia ser determinada pela análise da mistura de gases e a aplicação da lei das pressões parciais de Dalton. William Henry (Inglaterra, 12/12/1774 – 02/09/1836) descobriu que, em qualquer mistura de gases, a solubilidade de um componente da mistura era determinada pela pressão parcial apenas daquele componente. Nenhuma quantidade de oxigênio, por exemplo, poderia manter qualquer gás carbônico em solução e vice-versa. O caráter mecânico desse fenômeno parecia ser uma analogia perfeita, senão uma consequência direta da teoria da mistura de gases de Dalton, fornecendo, portanto, um importante suporte para ela. ⁶⁰(ROCKE, 2005).

Henry assim se referiu: “a teoria que o senhor Dalton sugeriu a mim neste assunto, e que parece ser confirmada pelos meus experimentos, é que a absorção de gases pela água é um efeito puramente mecânico”. (THACKRAY, 2007, p. 568).

Formulou, então, o que ficou conhecido como lei de Henry: numa dada temperatura, a massa de gás absorvido pela água é diretamente proporcional à pressão parcial do gás, isto é não depende da pressão total. Esse fato parecia corroborar o postulado fundamental da teoria de Dalton, que partículas de gases diferentes não se repelem.

Em seu artigo de 1802, *On the proportions of the Several Gases or Elastic Fluids, Constituting the Atmosphere; with an Enquiry into the Circumstances Which Distinguish the Chymical and Mechanical Absortion of Gases by Liquids* (Sobre as proporções dos vários gases ou fluidos elásticos, constituindo a atmosfera: com uma investigação sistemática sobre as circunstâncias que distinguem a absorção química e mecânica dos gases por líquidos), Dalton optou por uma abordagem mecanicista e não química. Não se tratava de afinidade e sim do efeito da “pressão do gás na superfície, forçando o gás para dentro dos poros da água”.

Em janeiro de 1803, Dalton apresentou um artigo intitulado *On the Tendency of Elastic Fluids to Diffusion Through Each Other*, no qual ele descreve experimentos sobre difusão gasosa com aparelhagem muito simples. Observa que os gases se misturam de modo

⁶⁰Rocke estabelece sua análise a partir do texto original em Dalton, (1808-1810, p. 170-85).

uniforme estabelecendo “o fato extraordinário que o fluido elástico mais leve não pode permanecer sobre o mais pesado”. (PARTINGTON, 1962, p. 773).

Os experimentos foram repetidos e confirmados por Berthollet, que descobriu que o hidrogênio se difundia mais rápido.

Em seis de setembro de 1803, na página 248 do seu caderno de anotações, Dalton exibe uma tabela de pesos atômicos e na página 249, a primeira tabela de símbolos para os átomos. Observa-se que alguns símbolos de poucos compostos foram adicionados, visto que não foram mencionados na tabela correspondente de pesos. Os compostos em questão são: álcool, éter, óxido de hidrogênio e carbono gasoso, nitrato amoníaco e ácido nitroso. O álcool está representado como um composto de CH e HO e há uma tentativa de fórmula correspondente a C_2H_2O .

Nos apontamentos desse dia, os princípios norteadores da sua teoria atômica já estão colocados, seja de forma explícita ou implícita, isto é:

- A matéria é constituída de pequenas partículas últimas ou átomos.
- Os átomos são indestrutíveis e não podem ser criados ou destruídos. (Princípio da Conservação da Matéria)
- Todos os átomos de um mesmo elemento são idênticos e apresentam o mesmo peso.
- Átomos de elementos diferentes têm pesos diferentes.
- A partícula de um composto é constituída por um número fixo de átomos de cada elemento que a compõe. (lei das proporções fixas)
- O peso de uma partícula composta é a soma dos pesos de seus átomos constituintes.
- Se existir mais de um composto formado por dois elementos, os números dos átomos de cada elemento guardam entre si uma relação de números inteiros. (lei das Proporções Múltiplas).
- O peso do átomo de um elemento é constante em todos os seus compostos, de modo que a composição de um composto formado por dois elementos A e C pode ser deduzida da composição de compostos de cada um com um terceiro elemento B (lei das Proporções Recíprocas). (PARTINGTON, 1962, p. 784). Dalton usou essa regra para descobrir a composição do óxido nítrico (NO), a partir da água (HO) e da amônia (NH).

Seus cálculos foram baseados nas análises de Lavoisier para a água (O/H = 85/15 em massa) e para o ácido carbônico (C/O = 28/72), de Chenevix para o ácido sulfúrico (S/O = 61,5/38.5 em massa) e de Austin para a amônia (80/20 em massa). Utilizando os pesos listados na própria tabela de pesos atômicos de Dalton, é fácil perceber que as fórmulas supostas correspondentes às respectivas substâncias seriam: HO, CO₂, SO₂ e NH. (IHDE, 1970, p. 106). Sabe-se que para calcular os pesos dos elementos a partir da sua composição em massa é necessário ter a fórmula e com relação a esta, Dalton supôs que a água e a amônia fossem compostos binários, e que o ácido carbônico e o ácido sulfúrico fossem ternários. Posteriormente, os critérios envolvidos nestas suposições serão discutidos.

No curso dessas investigações, Dalton formulou a lei das proporções múltiplas, que escapara a Proust provavelmente porque este último expressava a composição em porcentagem. (IHDE, 1970, p. 107).

Seguindo seu caderno de anotações, cerca de um mês depois, na página 361, encontra-se outra tabela com os símbolos de Dalton para os átomos químicos datada de 12 de outubro de 1803, como mostrado na figura 7. Nesta Dalton inverte os símbolos adotados para o hidrogênio e para o oxigênio em relação ao esboço de seis de setembro de 1803 e introduz algumas letras em seus símbolos, antes de Berzelius.

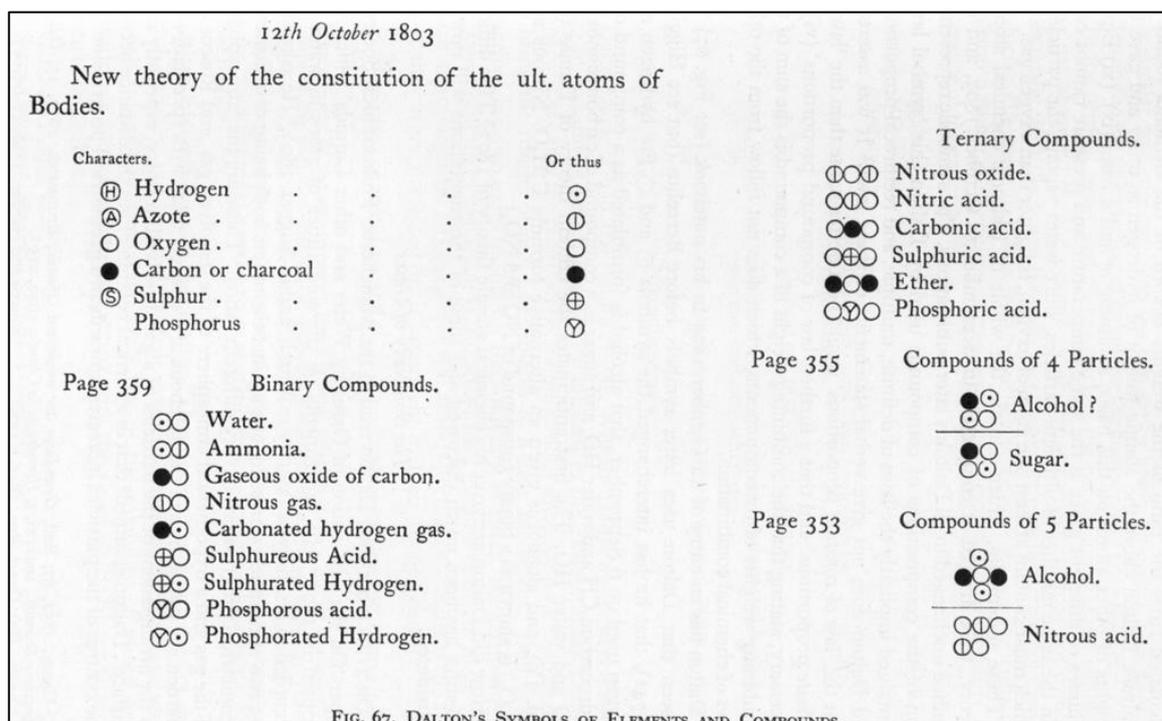


Figura 7 – Símbolos e Diagramas de Dalton para representar os átomos simples e os átomos

compostos, 1803.

O artigo lido em 21 de outubro de 1803, e somente publicado em 1805, foi denominado *On the Absorption of gases by Water and Other Liquids*. Neste, Dalton deixou clara a sua inquietação: “a maior dificuldade que acompanha a hipótese mecânica surge de diferentes gases observarem diferentes leis”, isto é, por que a água não absorve a mesma quantidade de qualquer tipo de gás?

O fato de os gases terem solubilidades diferentes era um problema, pois parecia indicar alguma interação com a água e não ser puramente mecânico. Dalton tentou, durante o ano de 1803, explicar a solubilidade dos gases em conformidade com a sua interpretação do atomismo newtoniano desenvolvida na sua teoria de mistura dos gases. Para Dalton, essa questão teria relação com o peso e o número de partículas últimas dos diferentes gases:

Aqueles cujas partículas são mais leves e simples são menos absorvíveis, e as outras são mais, conforme aumentam em peso e complexidade. Uma investigação sobre os pesos relativos das partículas fundamentais dos corpos é um assunto, até onde eu sei inteiramente novo; tenho prosseguido nessa investigação com notável sucesso. O princípio não pode ser apresentado neste artigo: apenas anexarei os resultados, conforme eles pareçam ser determinados pelos meus experimentos. (DALTON, 1893, orig.1805, p. 25).

Em uma nota de rodapé, Dalton continua: “experiência subsequente mostra que esta conjectura é menos provável”. (DALTON, 1893, orig.1805, p. 25). Provavelmente, esta nota foi colocada posteriormente, após outras experiências terem sido realizadas.

Neste artigo, *On the Absorption of gases by Water and Other Liquids*, Dalton apresentou, então, a tabela dos pesos atômicos impressa pela primeira vez (figura 8).⁶¹

⁶¹Hidrogênio fosforado, atual fosfina. Hidrogênio sulfurado, atual sulfeto de hidrogênio. Hidrogênio carburetado, atual metano. Gás olefiante, atual eteno. Essa tabela também foi apresentada por Dalton na ocasião de sua leitura do artigo em 1803, porém as duas últimas substâncias anotadas na tabela, hidrogênio carburado e gás olefiante, não constavam da tabela apresentada em 1803.

Table of the relative weights of the ultimate particles of gaseous and other bodies.

| | | | | | | | | |
|---------------------------------------|---|---|---|---|---|---|---|------|
| Hydrogen | - | - | - | - | - | - | - | 1 |
| Azot | - | - | - | - | - | - | - | 4.2 |
| Carbone | - | - | - | - | - | - | - | 4.3 |
| Ammonia | - | - | - | - | - | - | - | 5.2 |
| Oxygen | - | - | - | - | - | - | - | 5.5 |
| Water | - | - | - | - | - | - | - | 6.5 |
| Phosphorus | - | - | - | - | - | - | - | 7.2 |
| Phosphuretted hydrogen | - | - | - | - | - | - | - | 8.2 |
| Nitrous gas | - | - | - | - | - | - | - | 9.3 |
| Ether | - | - | - | - | - | - | - | 9.6 |
| Gaseous oxide of carbone | - | - | - | - | - | - | - | 9.8 |
| Nitrous oxide | - | - | - | - | - | - | - | 13.7 |
| Sulphur | - | - | - | - | - | - | - | 14.4 |
| Nitric acid | - | - | - | - | - | - | - | 15.2 |
| Sulphuretted hydrogen | - | - | - | - | - | - | - | 15.4 |
| Carbonic acid | - | - | - | - | - | - | - | 15.3 |
| Alcohol | - | - | - | - | - | - | - | 15.1 |
| Sulphureous acid | - | - | - | - | - | - | - | 19.9 |
| Sulphuric acid | - | - | - | - | - | - | - | 25.4 |
| Carburetted hydrogen from stag. water | - | - | - | - | - | - | - | 6.3 |
| Olefiant gas | - | - | - | - | - | - | - | 5.3 |

Figura 8 – Tabela de Pesos relativos publicada no artigo *On the Absorption of gases by Water and Other Liquids*

Dalton procurou classificar os gases de acordo com a fração do gás que se dissolvia em uma determinada quantidade de água com pressão suficiente.

Em uma nota de pé de página, Dalton se refere ao “oxigênio na água, cada medida do qual toma 3,5 medidas de gás nitroso para saturá-lo. Está de acordo com o que foi dito, que a mistura rápida de gás nitroso e oxigênio sobre uma ampla superfície de água provoca maior diminuição que de outra forma. De fato, o ácido nitroso é formado deste modo, enquanto, quando a água não está presente forma-se o ácido nítrico, que requer exatamente a metade da quantidade de gás nitroso”. (DALTON, 1893, orig.1805).

Ele considerou, portanto que o gás nitroso se combinava quimicamente com o oxigênio dissolvido na água. Dalton vinha trabalhando na questão do gás nitroso desde março de 1803, logo após suas primeiras experiências sobre a solubilidade dos gases em água. Ele continuou as experiências com os óxidos do nitrogênio juntamente com aquelas de solubilidade.

Entre os gases citados na sua tabela de solubilidade, o gás olefiante e o hidrogênio carburetado, nunca foram observados nos cadernos de anotações de Dalton antes de 1804. (PARTINGTON, 1962, p. 796). Isto indica que o artigo publicado em 1805 não contém exatamente o que foi lido por Dalton em 1803, mas sofreu modificações.

3.2 Os Óxidos do Nitrogênio e as Proporções Múltiplas

As análises de Davy, para o gás nitroso, óxido nitroso e ácido nítrico, publicadas em 1800, revelavam a seguinte composição: ⁶²

| | % N | % O |
|---------------|-------|-------|
| Óxido nitroso | 63,3 | 36,7 |
| Gás nitroso | 44,05 | 55,95 |
| Ácido nítrico | 29,5 | 70,5 |

Calculando a razão O/N para cada substância da tabela de Davy teremos: ⁶³

$$36,7/63,3 = x$$

$$55,95/44,05 = 2,19 x$$

$$70,5/29,5 = 4,12 x$$

Essas análises indicavam proporções múltiplas aproximadamente exatas.

Partington, de acordo com Roscoe e Harden, afirma que Dalton tomou contato com os resultados de Davy apenas em dezembro de 1803, uma vez que a primeira anotação relevante em seu caderno de apontamentos é deste mês.

O próprio Dalton, em 1811, assim se expressou sobre o assunto:

Eu me lembro da forte impressão causada, muito no início dessas investigações, ao observar a proporção do oxigênio para o azoto, como 1, 2, e 3 no óxido nitroso, gás

⁶² Atualmente N₂O, NO e NO₂ (ROSCOE e HARDEN, 1896, p. 44).

⁶³ Na verdade, a proporção do oxigênio no gás ácido nítrico é 4 e não 3, como Dalton expressou em 1811.

nitroso e gás ácido nítrico respectivamente de acordo com os experimentos de Davy. (PARTINGTON, 1962, p. 794).

Dalton fez suas próprias análises obtendo os seguintes resultados, expostos no seu diário em 22 de dezembro de 1803, p. 262 (ROSCOE e HARDEN, 1896, p. 43):

| | % N | % O |
|---------------|------|------|
| Óxido nitroso | 62 | 38 |
| Gás nitroso | 42,1 | 57,9 |
| Ácido nítrico | 26,7 | 73,3 |

Tomando o peso do oxigênio de 5,66 obtido por Dalton a partir da análise da água por Lavoisier ($O/H=85/15$)⁶⁴ e o do nitrogênio como 4 obtido a partir da análise da amônia por Austin ($N/H=80/20$) em 1788, conclui-se que a proporção em partículas últimas de cada elemento envolvida no gás nitroso é 1 N : 1 O (NO). No óxido nitroso a proporção é de 2 N : 1 O (N_2O) e no ácido nítrico 1 N : 2 O (NO_2).

Curiosamente esses três compostos se enquadram perfeitamente na “regra da máxima simplicidade”, como veremos adiante.

Desde o início de 1803, entretanto, Dalton tinha realizado seu próprio estudo dos óxidos do nitrogênio juntamente com o uso do célebre “teste do ar nitroso” de Priestley para determinar a porcentagem de oxigênio no ar atmosférico. Esse teste consistia da reação do gás nitroso (óxido nítrico) com o oxigênio como já foi comentado.

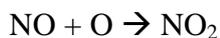
Dalton relatou em quatro de agosto de 1803, (ROSCOE e HARDEN, 1896, p. 38) que essa reação podia ocorrer com duas proporções diferentes, de acordo com o seguinte trecho extraído do seu caderno de anotações: “Parece também que uma mistura muito rápida composta de partes iguais de ar comum e gás nitroso fornece 112 ou 120 de resíduo.

⁶⁴ Fica óbvio pelo peso obtido para o oxigênio, que Dalton considerava a água um composto binário de hidrogênio e oxigênio. Se $H=1$, podemos dizer que $15/1=85/x \rightarrow x=5,66$ e, portanto, a fórmula correspondente seria HO. O mesmo ocorre em relação a amônia, cuja fórmula seria NH.

Consequentemente, o oxigênio se combina com o gás nitroso algumas vezes na proporção de 1,7: 1 e em outras de 3,4 : 1”.⁶⁵

É interessante observar que relatar a proporção não significava que Dalton, em agosto de 1803, já tivesse uma indicação que duas substâncias diferentes se formavam. Esta idéia é corroborada pelo fato do ácido nitroso (N₂O₃) não constar da tabela de pesos, enquanto os outros três óxidos (N₂O, NO e NO₂) foram mencionados. Segundo Rocke (2005, p. 129), a razão 1,7: 1 foi obtida provavelmente das análises de Lavoisier, portanto, a razão 3,4: 1 obtida de um dos resultados experimentais (112 partes por volume de 200) é o único resultado que sobressai dos dados citados. O fato de Dalton ter mencionado apenas um único resultado é uma evidencia presumível convincente de que ele estava procurando por um múltiplo inteiro. Era comum na época considerar o ácido nitroso como uma mistura de gás nitroso (NO) e ácido nítrico (NO₂).

Podemos representar as reações que ocorrem em *termos daltonianos* como se segue:



Como é possível concluir através das equações, a proporção entre as massas de óxido nítrico que reagem com a mesma quantidade de oxigênio, resultando no que hoje corresponde ao N₂O₃ e NO₂ é de 2:1.

De acordo com Dalton, o ácido nitroso (N₂O₃) seria formado por um “átomo composto” de ácido nítrico (NO₂) e um de gás nitroso (NO). Desse modo, não consta na tabela de pesos publicada em 1805.

Dalton se referiu a este par de reações, $2\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3$ e $\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2$ como um claro exemplo das proporções múltiplas em seu artigo publicado sobre a composição da atmosfera e este foi realmente o primeiro exemplo descoberto e divulgado. O artigo em questão era *Experimental Enquiry into the proportion of the Several Gases or Elastic Fluids, Constituting the Atmosphere*, que foi lido em 12 de outubro de 1802 e publicado em 1805, portanto Dalton deve ter revisado o artigo antes da publicação. As experiências sobre os

⁶⁵ Citação do caderno de anotações de Dalton datada de 4 de agosto de 1803, citada por Roscoe e Harden, p.38. Segundo Rocke, 1984, p. 30, respectivamente é 1: 1,7 e em outras 1: 3,4 por volume, visto que o oxigênio foi citado primeiro.

óxidos de nitrogênio, citadas no artigo, não correspondiam aos resultados de quatro de agosto de 1803, porém, a uma nova série realizada entre 10 de outubro e 13 de novembro de 1803. (ROSCOE e HARDEN, 1896, p. 35).

Dalton também mencionou explicitamente este exemplo das proporções múltiplas em seu artigo sobre a solubilidade dos gases, *On the Absorption of gases by Water and Other Liquids*, de tal forma que indicasse que as passagens estavam lá quando originalmente lido, mas uma vez que a data da leitura era 21 de outubro de 1803, ele pode ter se referido a uma ou outra série de experimentos.

Dalton assim se referiu a este experimento no artigo de 1805:

O elemento oxigênio pode se combinar com determinada quantidade de gás nitroso, ou com o dobro dessa quantidade, mas não com uma quantidade intermediária. No primeiro caso o ácido nítrico é o resultado; no segundo é o ácido nitroso. (DALTON, 1806, p. 9).

De acordo com Rocke (2005), o artigo deve ter sido modificado depois que foi apresentado. É correto e claro que “a teoria” e a alusão a um múltiplo inteiro exato, se referem a átomos químicos, mas é improvável que essas palavras estivessem no artigo quando lido pela primeira vez. Consequentemente, a partir dessa evidência, podemos descobrir a compreensão de Dalton das proporções múltiplas nos óxidos do nitrogênio somente a partir de outubro de 1803, que é posterior a sua notação atomística de 6 de setembro no caderno de anotações. O estudo dos óxidos do nitrogênio “continua sendo o contexto da confirmação e não o contexto da descoberta”. (ROCKE, 2005).

3.3 Do Átomo Físico ao Átomo Químico

A origem da teoria atômica de Dalton tem sido objeto de discussão por vários historiadores da ciência e biógrafos ao longo do tempo. Thomas Thomson, William C. Henry (1854), H. Debus (1896, 1897 e 1899), H. Roscoe e A. Harden (1896), Andrew N. Meldrum (1910), L. K. Nash (1956), J. R. Partington (1961-1970), A. Thackray (1966 e 1972), Theron Cole (1978), Alan J. Rocke (1984 e 2005) elaboraram versões diferentes ou complementares para tentar explicar a origem desta teoria.

Isto se deve não só à destruição dos trabalhos originais de Dalton na noite de 23/24 de dezembro de 1940, em meio a um ataque aéreo alemão que fez desaparecer a sede da Sociedade Literária e Filosófica de Manchester, mas também às declarações do próprio

Dalton, que muitas vezes são contraditórias quando se refere à origem da sua teoria. O artigo recente de Rocke, datado de 22 de março de 2005, adota uma abordagem que reúne aspectos externos como a influência da formação de Dalton, bem como a lógica interna da teoria com seus aspectos racionais, metafísicos e experimentais, que me parece a mais interessante, de modo que me deterei mais nesta versão.

Na versão indutivista de Thomas Thomson, Dalton elaborou a teoria atômica como uma consequência da descoberta da lei das Proporções Múltiplas nos dois hidrocarbonetos conhecidos na época: hidrogênio carburetado e gás olefiante.⁶⁶

Roscoe e Harden, em *A New View of the Origin Dalton's Atomic Theory*, mostraram que as primeiras análises desses compostos só foram realizadas por Dalton em agosto de 1804, o que invalida a versão de T. Thomson. Roscoe acredita que a segunda teoria da mistura de gases forneceu a motivação para a teoria atômica. Contudo, em dezembro e janeiro de 1810, Dalton apresentou uma série de conferências na Royal Institution de Londres. Na décima sétima conferência, intitulada *Elementos Químicos*⁶⁷ e apresentada em 27 de janeiro de 1810, o próprio Dalton, revelou que a segunda teoria só lhe ocorreu em 1805. Roscoe sugeriu que Dalton havia se enganado com relação ao ano, quando fez sua declaração e que ele queria dizer 1803 e não 1805. (ROSCOE e HARDEN, 1896, p. 25).

Esta versão foi contestada, por sua vez, pela versão de Meldrum. Este afirmou que a segunda teoria estava datada de 1804 e não de 1803, a partir de uma anotação no diário de Dalton, não publicada previamente, e, portanto, não poderia ser o evento crucial. Para Meldrum, o episódio motivador da teoria atômica, que levou Dalton a aplicar a teoria atômica física na Química, foi a descoberta da lei das Proporções Múltiplas nos óxidos do nitrogênio, em agosto de 1803.

Outra versão historiográfica foi fornecida por Nash em um artigo clássico de 1956. Ele afirmou que o estudo da solubilidade dos gases levou Dalton a investigar os pesos atômicos e a complexidade das partículas últimas da matéria com a esperança de poder correlacionar este parâmetro com a solubilidade. As experiências sobre solubilidade

⁶⁶ Respectivamente metano e eteno, atualmente.

⁶⁷ Roscoe e Harden reproduziram o texto oral das seis últimas conferências a partir das anotações feitas no caderno de notas de Dalton, que foi destruído (1896).

começaram cedo em 1803, talvez em janeiro, e as primeiras anotações sobre pesos atômicos são de seis de setembro de 1803.

Nash propôs um mecanismo em duas etapas, segundo o qual, o primeiro cálculo dos pesos de 1803 foi considerado simplesmente como um desvio preliminar para o atomismo químico, *ad hoc* e incompleto, especificamente e somente para resolver suas questões sobre a solubilidade dos gases. A segunda etapa foi então necessária para demonstrar a Dalton, e para fornecer a Dalton as provas necessárias para demonstrar a seus pares a fecundidade de uma teoria atômica química.

Dalton exibe uma série de informações no seu artigo lido em 1803, *On the Absorption of gases by Water and Other Liquids* e entre estes a tabela de pesos atômicos. Nash concluiu que esta foi introduzida logicamente neste artigo, a fim de fornecer alguma explicação para o fato, difícil de compreender em termos mecânicos, de os gases apresentarem diferentes solubilidades em água.

Nash acredita que a motivação para o desenvolvimento posterior da teoria atômica química de Dalton se deveu a uma combinação de fatores tais como: a descoberta da lei das proporções múltiplas nos hidrocarbonetos, uma estimulante visita de Thomas Thomson em agosto de 1804 e a segunda teoria da mistura de gases, datada seguramente de setembro de 1804.

O ano de 1804 foi particularmente importante, pois Dalton teve sucesso em obter fórmulas para hidrocarbonetos, que estavam de acordo com o seu sistema de cálculo como com seus experimentos químicos. Na suposição de Dalton que a molécula do gás olefiante era CH, o peso do carbono estava de acordo com aquele calculado a partir do óxido de carbono. Nas análises do gás olefiante (etileno) e do hidrogênio carburetado (metano), Dalton descobriu mais um exemplo da lei das Proporções Múltiplas e obteve as fórmulas CH e CH₂, respectivamente, para estes compostos. Ainda em agosto de 1804, Dalton pela primeira vez se encontrou com Thomas Thomson, que estava de passagem para visitar William Henry em Manchester. Este encontro possibilitou a primeira publicação da teoria atômica de Dalton, três anos mais tarde, na terceira edição do livro de Thomson.

Dez anos mais tarde, Thackray (1966) mostrou de modo convincente que a segunda teoria foi desenvolvida no final de 1805, como Dalton havia dito, e que a passagem citada por Meldrum e datada de 14 de setembro de 1804 foi provavelmente datada errada. Thackray aceitou tanto o caminho da solubilidade, de 1803, proposto por Nash, quanto o caminho da

mistura de gases, de 1805, proposto por Roscoe, enfatizando e defendendo habilmente a tese de que o atomismo de Dalton se desenvolvera lentamente através de um “processo interno gradual” e permaneceu pouco desenvolvido até 1805. Segundo Nash, como vimos, o processo se deu em dois estágios: Dalton formulou a teoria atômica em 1803, meramente para resolver um problema isolado da física dos gases e apenas gradualmente veio a perceber a importância para a Química de uma aplicação mais ampla da teoria. Para Thackray, esta percepção ocorreu em 1805, o que justificaria a narrativa de Dalton de 1810.

Cole adotou a versão de Meldrum e Debus que atribuem o maior significado ao estudo dos óxidos do nitrogênio por uma mente condicionada por idéias sobre átomos físicos. O indutivismo de Thomson e o dedutivismo de Roscoe e Harden estão combinados no argumento de Cole. Cole afirma que a correlação entre a solubilidade dos gases e os pesos das partículas últimas foi provavelmente descoberta de modo casual, somente após Dalton ter obtido um conjunto de pesos para manipular. Ele sugere, portanto, um retorno à visão dominante antes do trabalho de Nash. Nesta visão, a relação gás-solubilidade era simplesmente a primeira aplicação da teoria atômica química derivada de outras considerações.

Rocke, no artigo de 2005, Rocke comenta as diversas possibilidades para a origem da teoria atômica: uma *a priori*, duas indutivas e três dedutivas. A possibilidade *a priori* se daria a partir da interpretação particular de Dalton dos escritos de Newton. De acordo com o primeiro biógrafo de Dalton, W. C. Henry, Dalton teria confidenciado a Ransome, seu médico pessoal, que ainda muito jovem:

[...] o germe da teoria atômica se apresentou para ele, antes mesmo que ele tivesse se voltado para o estudo especial da Química. Havia lhe ocorrido que se as últimas partículas da matéria fossem duras e indestrutíveis, como parecia haver muitas, possuindo diferentes qualidades, reconhecidas pelos químicos como elementos simples, então elas poderiam variar em tamanho, ou em peso ou em ambos.⁶⁸

As possibilidades indutivas decorreriam da observação das proporções múltiplas nas análises dos hidrocarbonetos ou nas análises dos óxidos do nitrogênio. As possibilidades dedutivas se relacionariam com o trabalho de Richter sobre os equivalentes, ou com a primeira teoria da mistura de gases ou ainda com a segunda teoria da mistura de gases. Cada

⁶⁸ Henry, 1854 citado por Rocke, 2005.

uma dessas referências surge como uma possibilidade nos relatos do próprio Dalton, contudo não é possível reuni-las em uma única.

Rocke afirma que o desenvolvimento autoconsciente da teoria veio em 1803 na época de sua primeira introdução, e que o desenvolvimento químico foi muito mais do que apenas um exercício superficial para um propósito físico. De acordo com Rocke, tanto o assunto da solubilidade dos gases de 1803, quanto o assunto da mistura dos gases de 1805 têm um arco em comum, que se inicia a partir da física da mistura de gases e termina na motivação para determinar os pesos atômicos e moleculares. O artigo sobre a solubilidade, embora tenha se originado a partir dos eventos de 1803, só foi revisado e publicado no mesmo ano que Dalton estabeleceu como sendo o ano em que a segunda teoria da mistura dos gases foi elaborada – 1805 – os dois eventos ocorrendo possivelmente com intervalo de poucas semanas. Assim, a segunda teoria de mistura dos gases pode não ter fornecido uma motivação inicial para Dalton, mas simplesmente uma motivação posterior para determinar os pesos atômicos. Isso pode ser o que ele pretendia relembrar na sua narrativa de 1810. Devido a seus aspectos em comum, as duas versões (solubilidade e mistura de gases) poderiam refletir eventos verdadeiros, e Dalton poderia ter unido as duas na sua mente.

Rocke afirma que Dalton desenvolveu sua teoria em 1803 muito mais deliberadamente e detalhadamente que Nash ou Thackray acreditam. Ele faz uma análise das anotações de Dalton a partir de seis de setembro de 1803, com o título - *Observações sobre as partículas últimas dos corpos e suas combinações*. Cinco semanas mais tarde, em 12 de outubro de 1803, o título foi mudado para *Nova teoria da constituição dos átomos últimos dos corpos*. Ao longo de seis semanas, Dalton perseguiu o que ele claramente considerava como uma teoria nova e potencialmente valiosa.⁶⁹

A teoria pode, inicialmente, ter sido desenvolvida para dar suporte ao seu interesse atual na solubilidade dos gases, porém seu texto sugere que, na realidade, ele reconheceu completamente a descoberta e a importância do que ele estava fazendo, desde o início. Outro dado interessante apontado por Rocke⁷⁰ para apoiar seu argumento é quanto ao número de elementos e compostos para os quais Dalton fornece o peso atômico ou molecular. Em 1803,

⁶⁹ Segundo as transcrições do diário de Dalton por Roscoe e Harden, 1896.

⁷⁰ Rocke se apóia nos registros de Roscoe e Harden (1896) do caderno de anotações de Dalton, para fazer sua análise.

este número corresponde a 24. Em 1804, Dalton acrescentou os dois hidrocarbonetos já mencionados à lista. No seu livro, em 1808, este número chegava a 37.

Como foi dito por Locke, desde o início, em setembro de 1803, Dalton perseguiu dois tipos de testes. Um foi examinar os dados analíticos de exemplos conhecidos de proporções múltiplas para ver se as diferentes proporções eram números inteiros ou não. Ele examinou casos conhecidos de óxidos do nitrogênio, enxofre, e carbono. Ele fez também uma tentativa grosseira com açúcar, álcool e éter para verificar se as análises destas substâncias poderiam ser interpretadas de forma legítima pela teoria atômica. Em 12 de outubro, ele testou mais um exemplo de proporções múltiplas com os dois conhecidos óxidos do fósforo. Em 1804, os dois hidrocarbonetos (metano e eteno) examinados também exibiam proporções em números inteiros. Dalton examinou, portanto, nesse intervalo de tempo, seis casos de proporções múltiplas. Destes, cinco se mostraram em números inteiros e pequenos como requeria a teoria atômica. O caso do açúcar- álcool – éter não estava claro e permaneceu sem publicação. O fato de Dalton usar dados analíticos que já tinham sido publicados fortalecia seu argumento de uma constituição atômica da matéria e o livrava de qualquer possibilidade de ser acusado de adaptar os dados para se encaixar com seu modelo.

Segundo Locke, é possível perceber que Dalton lidou também com um segundo tipo de teste empírico. Dalton foi capaz de deduzir cada um dos seus pesos atômicos através de duas linhas separadas de inferência, supondo em cada linha uma fórmula de um composto conhecido daquele elemento. Para determinar o peso atômico do nitrogênio, por exemplo, ele partiu da amônia e de um óxido do referido elemento. Se os números derivados das duas linhas independentes concordassem, as suposições feitas no processo poderiam ser vistas como mais prováveis.

A comunicação mais precoce da teoria, segundo Locke, se deu nas conferências realizadas entre 22 de dezembro de 1803 e 25 de janeiro de 1804 na Royal Institution.

Essas conferências foram solicitadas formalmente pelo próprio Dalton à Royal Institution e é certo que ele expôs sua teoria atômica e deixou um manuscrito sobre o assunto para posterior publicação, porém este foi negligenciado. Foi nessa época que Dalton apresentou, em linhas gerais, sua teoria a Davy, então professor de Química da Royal Institution. Este se referiu à teoria atômica de Dalton como sendo “mais engenhosa que importante”. (ROSCOE e HARDEN, 1896, p. 43-44). Para Davy, a teoria de Dalton era excessivamente material e hipotética.

Dalton agendou, no verão de 1804, novas conferências para o inverno seguinte na Royal Institution, em Londres, o que não ocorreu. Neste mesmo ano, Dalton encontrou-se com Thomas Thomson, o que resultou numa publicação resumida da sua teoria na edição de 1807 do livro de Thomson e realizou as já citadas experiências com os hidrocarbonetos. Em abril e maio de 1805, Dalton fez uma série de conferências em um curso ministrado em Manchester, no qual incluiu muitos detalhes de suas idéias originais. Tudo isso é colocado por Rocke para demonstrar a ansiedade de Dalton em divulgar sua teoria nos dezoito meses posteriores à leitura de 1803, na qual apresentou os primeiros pesos atômicos. Não há dúvidas que Dalton teve interesse em divulgar sua teoria desde o início, isto é, desde o ano de 1803.

A teoria só se tornou conhecida por outros químicos depois que Dalton apresentou uma nova série de conferências em Edinburgh e Glasgow, na primavera de 1807 e Thomson publicou sua descrição da teoria. No outono de 1807, o respeitado químico inglês Wollaston se juntou a Thomson na defesa da teoria, e quando o livro foi publicado a teoria já era conhecida de muitos químicos.

Após sua exposição argumentativa, Rocke conclui que Dalton pensou de forma atomística desde o início. Como um físico e não como um químico, ele evitou alguns obstáculos mentais na estrada conceitual da teoria atômica que teriam perturbado qualquer químico. Dalton era um filósofo natural que teve uma educação informal e pensava inteiramente em termos mecânico, materialista e realista. Era herdeiro de tradições newtonianas mais difusas, sua física foi construída no contexto do iluminismo britânico do newtonianismo popular. Neste nível, a ciência newtoniana foi divulgada na Grã-Bretanha por trabalhos de ciência popular como os livros escolares, tratados de teologia natural e pelo crescimento da tradição predominante na filosofia natural de conferências itinerantes. Distante da tradição profissional química dominante, quando ele quis combinar seus átomos, ele o fez no papel, como ele mesmo descreveu em 1810.

Dalton claramente adotou a sua interpretação da teoria newtoniana. Newton havia cuidadosamente afirmado na proposição 23 do livro II dos *Principia* que “se um gás hipotético fosse constituído de tais partículas exercendo tais forças, então esse gás obedeceria à lei de Boyle”, e na Questão 31 do seu *Opticks*, trinta anos mais tarde, ele assim se expressou: “Todos os corpos parecem ser constituídos por partículas duras“. Dalton supôs que “Newton tinha demonstrado claramente na proposição 23, do livro II que um fluido elástico é constituído de pequenas partículas ou átomos de matéria que se repelem entre si por

uma força que aumenta na proporção em que a distância entre eles diminui”,⁷¹ o que é bem diferente.

Essa concepção realista da teoria newtoniana foi o que lhe permitiu interpretar a teoria atômica quimicamente, quando ele provavelmente apreendeu atomisticamente os resultados químicos do primeiro exemplo confirmado das proporções múltiplas e quando ele olhou para outras análises químicas de casos de proporções múltiplas. Ele percebeu que estes exemplos não só demonstravam que os átomos existem (aparentemente ele nunca duvidou disso), mas também lhe davam a idéia de como atingir aquele nível, empregando seu “sistema de cálculo” como Thackray denominou. Este era a verdadeira inovação teórica.

Rocke na citação abaixo explica a multiplicidade de versões, pelo próprio Dalton, para a origem da sua teoria atômica:

Supondo que as especulações atomísticas de Dalton eram extraordinariamente vívidas e reais para ele, isso nos ajudaria a explicar, em parte, a multiplicidade das histórias sobre a origem. Quando ele começou a olhar quimicamente, em vez de fisicamente, [...] encontrou evidências para os átomos em todos os projetos aos quais se dedicou. Para Dalton, tudo parecia confirmar uma idéia em cujo germe ele acreditara por tanto tempo. Consequentemente, ele teve dificuldades para separar sua própria filiação de idéias na ordem cronológica correta. [...] Essa ordem pode ser diferente nos vários relatos, uma vez que tudo estava tão intimamente conectado. (ROCKE, 2005, p. 151).

Ao comentar as diferentes versões para a origem da teoria atômica de Dalton percebe-se que as versões vão se tornando mais complexas e sofisticadas, fazendo com que as versões dos contemporâneos de Dalton, como a de Thomson e a de Henry pareçam ingênuas. A versão de Thomson foi descartada em função da incompatibilidade entre o ano da teoria (1803) e o ano da pesquisa das proporções múltiplas nos hidrocarbonetos (1804). A versão dedutiva de Henry, a partir do conhecimento de Dalton da tabela de equivalentes de Richter no *Essai de statique chimique* de Berthollet, de 1803, foi considerada duvidosa e pouco provável. As demais versões se referem ou à primeira teoria da mistura de gases ou à segunda teoria ou ainda associam fatores indutivos à “mente preparada” de Dalton.

Dalton, por mais de uma vez, apontou referências distintas como o elemento motivador da sua teoria atômica. As várias indicações de Dalton favorecem a interpretação

⁷¹ Dalton, conferência de 27 de janeiro de 1810. Citado por Rocke, 2005.

dada por Locke de que “tudo estava tão intimamente conectado” que Dalton teve dificuldades. Creio que Dalton ao apontar mais de uma possibilidade, não se enganou ou teve dificuldades, mas considerou realmente todas como parte de um todo e que este **todo** pode ser encontrado claramente na confiança que fez a Ransome.

Não tenho a pretensão de sugerir aqui uma nova interpretação, pois esta já foi feita, de forma bastante satisfatória por Locke (2005), envolvendo uma multiplicidade de circunstâncias e de influências teóricas e empíricas que em alguma medida vão ao encontro da concepção *a priori*, isto é, Dalton perseguiu não só “conscientemente” como “deliberadamente” a sua teoria. Para fundamentar minha escolha pela interpretação de Locke, tomo de empréstimo, resumidamente, os argumentos de Paulo Abrantes no trecho que se segue:

A história da ciência fornece evidências de que, em qualquer período, cientistas e filósofos admitiram, consciente ou inconscientemente, explícita ou implicitamente determinadas “imagens de natureza,” que não podiam ser submetidas ao crivo da experiência. Tais imagens fixam por assim dizer, os constituintes que são considerados últimos ou essenciais da realidade, suas modalidades de interação, bem como os processos fundamentais dos quais participam.

Paulo Abrantes, no seu livro *Imagens de Natureza, Imagens de Ciência*, argumenta que uma imagem de natureza poderia ser identificada com uma “metafísica”, ou uma “ontologia”, mas a estas expressões associamos exigências que não exigiríamos de uma simples “imagem”. Ele explora a metáfora imagem no que

[...] ela aponta para uma irreduzível contribuição do sujeito – o cientista, por exemplo, – na geração do conhecimento científico. O *sujeito* representa de diversas maneiras os seus objetos de investigação, em razão de suas crenças, seus valores, sua linguagem e seus interesses. Todo conhecimento, entretanto, é avaliado pelo seu grau de adequação à experiência. Se os objetos são, sem dúvida, representados, exige-se, contudo que estas representações guardem algum tipo de similaridade ou “correspondência” com os objetos e processos da realidade, que supõe-se existe independentemente do sujeito.

Paulo Abrantes sugere então o condicionamento recíproco entre imagens de natureza e imagens de ciência, no que se refere “tanto aos pressupostos ontológicos de um programa de pesquisas (uma imagem de natureza) quanto aos pressupostos epistemológicos e metodológicos dessa atividade (uma imagem de ciência)”. (ABRANTES, 1998, p. 10-12, 21).

A imagem de natureza em Dalton é atômica, o que se relaciona diretamente com seus valores e suas crenças, derivadas de sua orientação filosófica newtoniana. Seus objetos, os

átomos, uma vez representados no contexto dos fenômenos físicos e químicos devem guardar alguma correspondência com os objetos e processos da realidade. É esta correspondência que Dalton persegue, seja ao elaborar a primeira teoria da mistura de gases, ou a segunda teoria da mistura de gases ou ainda quando investiga os pesos atômicos ou confirma as proporções múltiplas.

3.4 A Determinação dos Pesos Atômicos Relativos

O método usado por Dalton para calcular os pesos relativos das partículas últimas esteve sempre associado à sua visão mecânica de natureza e a suposição comum de combinar um a um os átomos dos diferentes elementos obedecendo à “regra da máxima simplicidade” e à lei das proporções múltiplas. Dessa maneira buscou explicar as combinações químicas e prever as fórmulas dos compostos para, então, obter o peso atômico de um elemento em relação ao hidrogênio. Este foi adotado como padrão e a ele atribuído peso unitário, uma vez que participava sempre com uma proporção em massa menor do que os outros elementos nas reações em que tomava parte.

De acordo com os postulados da sua teoria de mistura dos gases, Dalton supôs que, quando dois elementos A e B se aproximam para formar um átomo composto, a repulsão entre os átomos do mesmo elemento seria o fator crítico para controlar o que acontece e não a atração entre os átomos diferentes. Assim, supondo átomos esféricos de mesmo tamanho, a combinação mecanicamente mais provável seria aquela em que um átomo de A se combinaria com um átomo de B, para formar o átomo C, binário. Continuando, as outras possibilidades de combinação seriam: (DALTON, 1808-1810, p. 213-14)

- 1 átomo de A + 2 átomos de B = 1 átomo de D, ternário, menos provável, pois os dois átomos de B devem superar a repulsão mútua, assumindo posições em lados opostos de A.
- 2 átomos de A + 1 átomo de B = 1 átomo de E, ternário.
- 1 átomo de A + 3 átomos de B = 1 átomo de F, quaternário, envolve forças repulsivas ainda maiores e uma disposição triangular com os átomos B formando ângulos de 120° em torno de um átomo central A.
- átomos de A + 1 átomo de B = 1 átomo de G, quaternário e assim por diante.

Essas combinações obedeciam ao seguinte esquema:

1° Se somente uma combinação de dois corpos pode ser obtida, é natural se presumir que sua composição seja binária.

2° Se duas combinações são observadas, é mais provável que sejam uma binária e uma ternária.

3° Se três combinações são obtidas, podemos esperar que uma seja binária e as outras duas sejam ternárias.

4° Quando quatro combinações são observadas, devemos esperar que uma seja binária, duas ternárias e uma quaternária.

5° Um composto binário deve ser sempre mais denso do que a mistura dos dois integrantes.

6° Um composto ternário deve ser mais denso do que a mistura de um binário e um simples, os quais se combinados, o constituem.

7° As regras e observações acima são igualmente aplicadas, quando dois corpos, como, por exemplo, C e D, D e E, são combinados.

Os elementos ou átomos de tais corpos que no presente são concebidos como simples são representados por um pequeno círculo com alguma marca distinta e as combinações consistem na justaposição de dois ou mais desses. Quando três ou mais partículas de um fluido elástico se combinam em uma, deve-se supor que as partículas do mesmo tipo se repelem e, portanto assumem posições de acordo com isso. (DALTON, 1808-1810, p. 216).

Considere-se, por exemplo, a proporção em massa determinada para a água por Lavoisier: 15g de hidrogênio para 85g de oxigênio, isto é 1g de hidrogênio para 5,66 g de oxigênio. Aplicando a “regra da máxima simplicidade,” conclui-se que: um átomo simples de hidrogênio e um átomo simples de oxigênio formam um átomo composto de água, e supondo o peso do hidrogênio como 1g, resulta que o do oxigênio é 5,66g, de acordo com a primeira tabela de massas atômicas relativas de Dalton.

Dalton supôs a combinação $2A + 3B$ em 12 de outubro de 1803, provavelmente para explicar os resultados dos experimentos envolvendo os óxidos do nitrogênio.⁷²

⁷²O N_2O_3 é representado como um composto binário de dois átomos compostos: NO e NO_2 , como pode ser observado no diagrama de Dalton, de 12 de outubro de 1803 na figura 7. Este composto também foi representado

A “regra da máxima simplicidade” foi também usada por William Higgins, em 1789, mas, em relação a Dalton pode-se afirmar que ela não era tão arbitrária, uma vez que se justificava pela repulsão estabelecida entre as atmosferas de calórico que rodeavam os átomos dos mesmos elementos e conseqüentemente influía na posição relativa dos átomos no composto, como é possível observar na citação abaixo. Nesta, Dalton responde às críticas de Bostock no *Nicholson's Journal*, 29, p.148 de 1811:

Quando um elemento A tem uma afinidade por outro B, não vejo nenhuma razão mecânica pela qual ele não tomaria tantos átomos de B quantos fossem apresentados a ele e pudesse possivelmente entrar em contato com ele (que pode provavelmente ser 12 em geral), exceto até onde a repulsão entre os próprios átomos de B é maior que a atração por um átomo de A. Esta repulsão começa com dois átomos de B para um de A e neste caso os dois átomos de B estão diametralmente opostos. Ela aumenta com três átomos de B para um de A e nesse caso, os três átomos de B estão apenas separados de 120°; com quatro átomos de B, ela é ainda maior, à medida que a distância é ainda menor, de 90° apenas, e assim por diante em proporção ao número de átomos. (PARTINGTON, 1962, p. 807).

3.5 A Segunda Teoria da Mistura de Gases

A segunda teoria da mistura de gases foi proposta em 1804 ou 1805. De acordo com as anotações de Dalton, o ano seria 1805, porém, há controvérsias como vimos anteriormente.

A primeira teoria recebeu muitas críticas e esbarrou em algumas contradições experimentais como, por exemplo, a questão da difusão dos gases. Considerando que um gás se comportava como um vácuo para o outro, a difusão deveria ser um processo espontâneo e rápido, o que não era verificado experimentalmente.

A objeção mais séria à teoria da Mistura de Gases era a visão que o ar atmosférico era um composto químico e não uma mistura de nitrogênio e oxigênio. Isso foi sustentado por F. Humboldt, Morozzo, de início por Davy, Berthollet, Bostock, Murray, Gough e Thomas Thomson como já foi comentado.

Na segunda edição de seu livro, Thomson listou quatro argumentos para considerar o ar como um composto e não uma mistura. São eles: sua composição é constante, uma mistura de oxigênio e nitrogênio é mais consumida por óxido nítrico que o ar, corpos combustíveis diferentes absorvem quantidades diferentes de oxigênio do ar que são correspondentes às suas

na página 249 do caderno de anotações de Dalton, em setembro de 1803, embora sua posição na página sugira que a representação foi feita posteriormente. (ROSCOE e HARDEN, 1896, p. 38).

afinidades pelo oxigênio e um gás semelhante ao ar em composição é formado por ocasião da decomposição do óxido nitroso por faíscas elétricas.

Na edição de 1807, Thomson acrescentou: um gás deve se espalhar no espaço ocupado por outros gases, quase tão rápido quanto no vácuo. Se partículas de hidrogênio e partículas de oxigênio não se repelem na mistura, então por que elas não se unem quando em contato? O mesmo pode ser questionado em relação ao hidrogênio e ao nitrogênio. E ainda, dois gases que se estratificaram, só se misturam lentamente e parece que eles são mutuamente elásticos. Em 1817, para Thomson, o ar ainda era um composto. (PARTINGTON, 1962, p. 777).

Estas e outras críticas devem ter levado Dalton a repensar sua teoria da Mistura de Gases, no sentido de eliminar suas contradições e estabelecer definitivamente que o ar é uma mistura e não um composto. Dalton expôs sua reflexão da seguinte forma:

Nós teríamos que supor tantos tipos distintos de poderes repulsivos quantos são os gases; e, além disso, supor que o calor não seria o poder repulsivo em nenhum dos casos; posições que certamente não são muito prováveis. Além disso, encontrei a partir de [...] experimentos, [...] que a difusão dos gases, uns através dos outros, era um processo vagaroso, e parecia ser um trabalho de considerável esforço. (ROSCOE e HARDEN, 1896, p. 16).

A primeira teoria supunha que todos os gases eram dotados com um tipo específico de força repulsiva. A suposição engenhosa de Dalton de uma não interferência tornava-se crescentemente menos provável quando baseada em uma proliferação de forças *ad hoc* e era comum a crença de que o calor era o agente responsável pela expansão de todas as substâncias. As contradições entre teoria e observações experimentais com relação à difusão dos gases também contribuíram para a formulação da segunda teoria.

Meldrum aponta que Dalton se entretteve com duas hipóteses para explicar a difusão dos gases. A primeira, formulada entre abril de 1800 e setembro de 1801, não faz qualquer referência ao tamanho das partículas, como é possível observar na citação do próprio Dalton:

Na época em que formulei a teoria da mistura dos gases, eu tinha uma idéia confusa como muitos. Eu supus, na época, que as partículas dos fluidos elásticos eram todas do mesmo tamanho e que um volume de oxigênio continha exatamente tantas partículas quanto o mesmo volume de hidrogênio, ou se não, não tínhamos nenhum dado a partir do qual a questão pudesse ser resolvida [...]. (DALTON, 1808-1810, p. 188).

Ao reconsiderar o assunto, ele percebeu que ele não tinha “contemplado o efeito de uma diferença de tamanho nas partículas dos fluidos elásticos. Por tamanho eu entendo a partícula dura no centro juntamente com a atmosfera de calor”. Ele refletiu que “se os tamanhos das partículas fossem diferentes e supondo que o calor é o poder de repulsão, nenhum equilíbrio pode ser estabelecido por partículas de tamanhos diferentes pressionando umas as outras”. (ROCKE, 1984, p. 33).

De acordo com Dalton, essa diferença de tamanho das partículas iniciaria e manteria um movimento interno que asseguraria a mistura homogênea de dois gases.

Gases diferentes não têm suas partículas do mesmo tamanho e isto pode ser adotado como uma máxima, até que se prove o contrário. Isto é, toda espécie de fluido elástico puro tem suas partículas globulares e de um só tamanho, porém não há duas espécies que tenham partículas do mesmo tamanho, à mesma pressão e temperatura.
⁷³

Debus acrescenta que Dalton se empenhou para determinar os pesos atômicos de acordo com a sua teoria registrada no capítulo *Chemical Synthesis* (Síntese Química), a fim de obter fatos que pudessem ou comprovar ou não essa lei de volumes iguais de gases. Na página 70 do seu livro, Dalton estabelece que:

É evidente que o número de partículas últimas em um dado peso ou volume de um gás não é o mesmo que em outro gás, pois se medidas iguais dos gases oxigênio e azoto fossem misturadas e pudessem se unir quimicamente seriam formadas cerca de duas medidas de gás nitroso, pesando o mesmo que as duas medidas originais; porém o número de partículas últimas poderia ser no máximo a metade daquele que existia antes da união. Consequentemente, dois fluidos elásticos não têm o mesmo número de partículas, seja no mesmo volume, seja no mesmo peso.
⁷⁴

Como vimos, Dalton em 1801 tinha a idéia, que ele chamou de “confusa”, de que volumes iguais de gases diferentes na mesma pressão e temperatura contêm o mesmo número de partículas, de modo que Debus pensou que ele havia antecipado a hipótese de Avogadro. Roscoe e Harden (1896) se debruçaram sobre os documentos originais de Dalton e apontam que Dalton manteve essa concepção por pouco tempo, abandonando-a pelas razões que já foram expostas.

⁷³ Dalton, (1808-1810, p. 188), Roscoe e Harden (1896, p. 11) e Partington, (1962, p. 781).

⁷⁴ Gás nitroso = óxido nítrico, NO. Dalton, (1808-1810, p. 70).

Dalton estabelece, em suas notas das conferências de 1810, que ele teve a idéia de explicar a difusão uniforme dos gases pelos diferentes tamanhos de seus átomos constituintes em 1805. A diferença de tamanho iniciaria e manteria um movimento interno que asseguraria a mistura homogênea de dois gases.

A idéia me ocorreu em 1805. Eu logo percebi que os tamanhos das partículas dos fluidos elásticos deviam ser diferentes. [...] Uma vez estabelecidas condições semelhantes de pressão e temperatura, os tamanhos diferentes das partículas se tornam um objeto para determinar os tamanhos e pesos relativos junto com o número relativo de átomos em um dado volume. Isso orienta o caminho para a combinação de gases e para o número de átomos que entram em tais combinações. [...] Assim, uma série de investigações foi proposta para determinar o número e o peso de todos os princípios químicos elementares que entram em qualquer tipo de combinação com outro. (ROSCOE e HARDEN, 1896, p. 16-17).

Sua tabela de pesos atômicos é de setembro de 1803 e, para a data da sua segunda teoria da difusão, houve várias suposições como já foi dito,⁷⁵ que me parece foram encerradas, com a versão de Thackray de 1966, que aponta o ano de 1805 para a formulação da segunda teoria.

Na figura 9, os gases hidrogênio, nitroso e ácido carbônico foram representados com suas atmosferas elásticas nos quadros 1, 2 e 3 respectivamente. No quadro 4 da figura 9, temos quatro átomos de azoto (nitrogênio) com suas atmosferas elásticas evidenciadas por raios que emanam do átomo central sólido. Como esses raios são exatamente semelhantes nas quatro partículas de nitrogênio, eles podem se encontrar e manter um equilíbrio. No quadro 5, a ilustração corresponde a dois átomos de hidrogênio desenhados na devida proporção em relação aos de nitrogênio e em contato com eles. Os átomos semelhantes têm seus raios coincidentes, isto é, são sobreponíveis um ao outro com facilidade, porém o mesmo não ocorre em relação aos átomos de nitrogênio e hidrogênio, uma vez que os prolongamentos dos raios não coincidem uns com os outros. Os quadros 4 e 5 da Figura 9 sugerem que a repulsão entre átomos semelhantes é mantida pelo espaçamento provocado pelo encontro dos raios.

⁷⁵Roscoe e Harden (1896) consideraram o ano de 1805 um erro de anotação, uma vez que ele havia desenvolvido uma tabela de diâmetros dos átomos em setembro de 1803 e comunicado um esboço da sua teoria atômica a Thomson em 1804. Meldrum apontou que a segunda teoria foi desenvolvida em setembro de 1804, a partir de uma anotação datada de 14 de setembro de 1804, próxima à tabela de pesos e diâmetros, no seu caderno de apontamentos. Esta não havia sido publicada anteriormente. (PARTINGTON, 1962, p. 781).

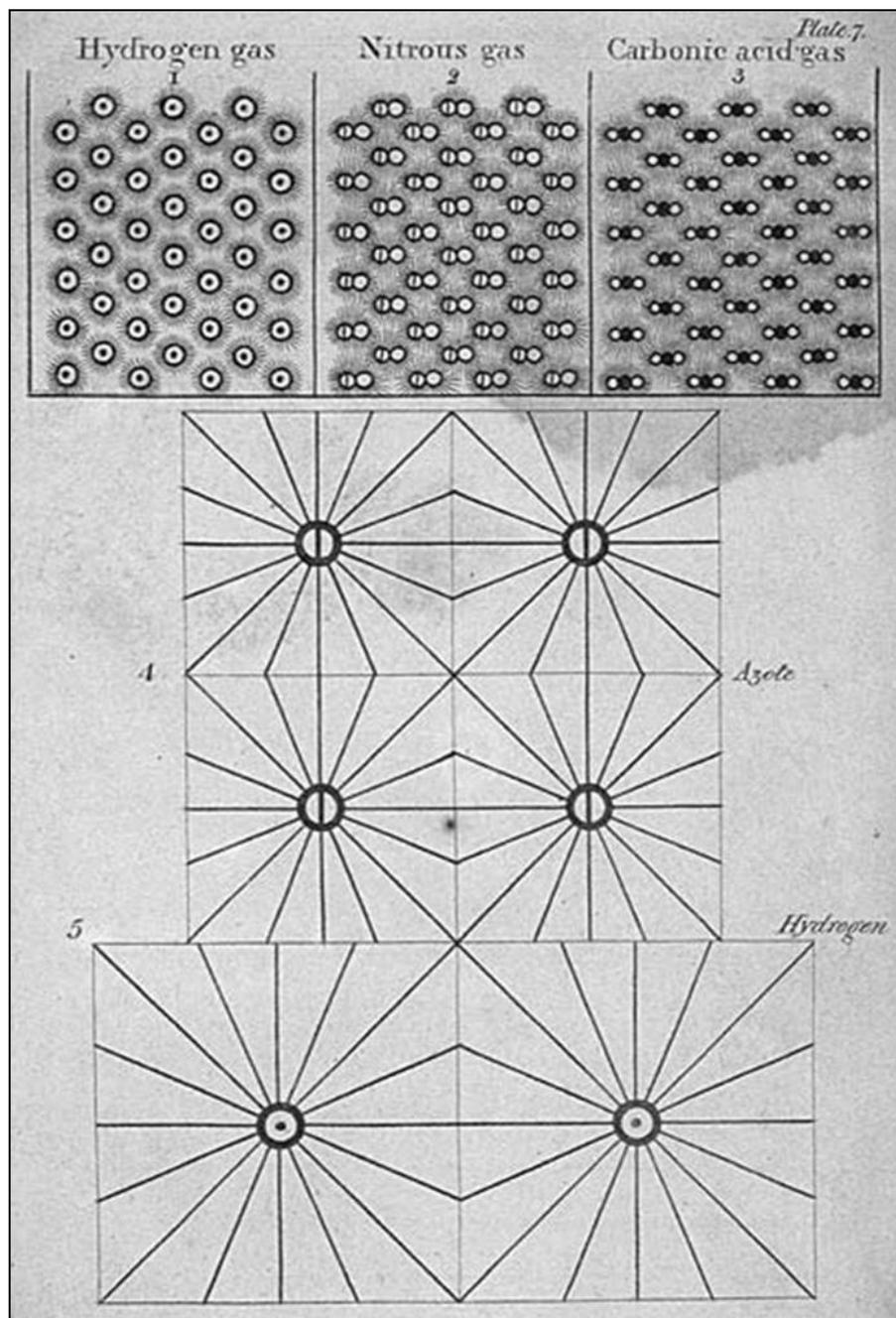


Figura 9 – Representações de John Dalton para os átomos do gás hidrogênio (1), gás nitroso (2), gás oxigênio (3), azoto (4), e o hidrogênio em contato com os átomos de nitrogênio (5).

Nas ilustrações feitas por Dalton no seu caderno de anotações (figura 10), percebe-se que em A um átomo de hidrogênio e um de oxigênio se aproximam e se combinam e que em B, dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio combinados compartilham uma única atmosfera de calor.

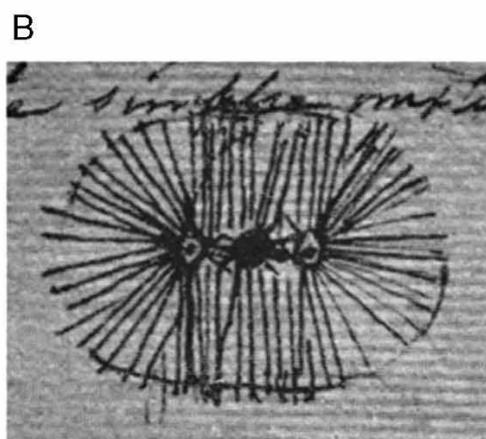
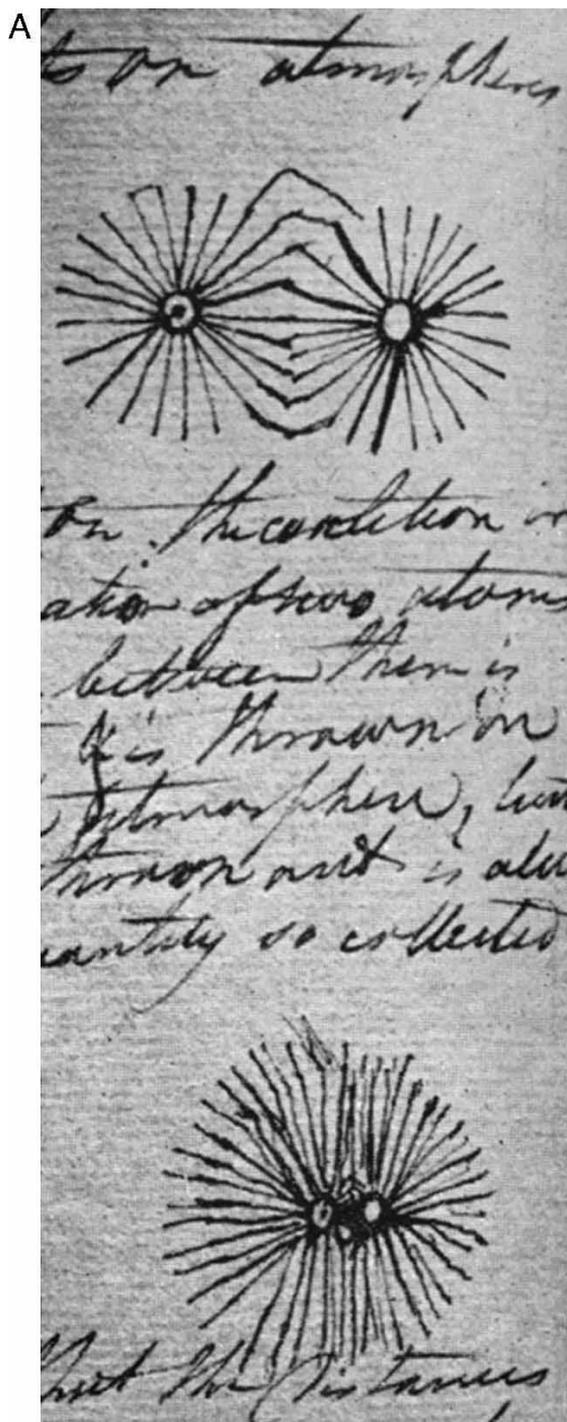


Figura 10 – Ilustrações de diferentes tipos de átomos simples se combinando para formar um átomo composto.

No ano de 1806, Dalton publicou um pequeno artigo, no qual deixa claro, de acordo com Gass, a importância da atmosfera como uma ferramenta conceitual.

Todo átomo tem uma atmosfera de calor ao seu redor. [...] Os diâmetros virtuais dos átomos da matéria variam em circunstâncias semelhantes de acordo com a sua

atração pelo calor. Aqueles que têm uma atração mais forte pelo calor recolherão uma atmosfera maior e mais densa ao seu redor, enquanto aqueles que possuem uma atração mais fraca terão menos atmosfera e conseqüentemente o diâmetro virtual, isto é, o diâmetro do átomo junto com sua esfera, será menor.⁷⁶

A idéia de uma atmosfera de calor nos átomos permitia a Dalton se concentrar nas forças repulsivas entre os átomos, enquanto ainda mantinha um lugar para a afinidade. A atmosfera de calor era a esfera de influência do átomo em si, a extensão do seu poder para atrair e manter calor e era, também, a esfera de influência do átomo inteiro (do conjunto), a extensão do seu poder para repelir outros átomos. O modelo de afinidade pelo calor de Dalton tem muitos aspectos em comum com o modelo de Haiy de 1806, que também apresenta as afinidades de ácidos por bases em termos de afinidades mais fracas ou mais fortes. (GASS, 2007, p. 360).

A segunda teoria pode ser considerada um avanço em relação à primeira, visto que ela explicava a anomalia da difusão. Com a segunda teoria, a difusão seria um processo lento de acordo com as observações, porque as partículas tinham que deslizar e escorregar umas sobre as outras. Para dar suporte à segunda teoria era necessário, no entanto, calcular o tamanho relativo das partículas gasosas.

Os gases eram feitos de esferas de calórico que se tocavam, e é o diâmetro destas esferas que deve ser determinado. O diâmetro de uma esfera é proporcional à raiz cúbica do seu volume e este pode ser obtido através do peso da esfera dividido pela densidade do gás. Como o peso da esfera é o próprio peso da partícula ou átomo, mais uma vez Dalton necessita dos pesos atômicos, uma vez que as densidades podem ser medidas experimentalmente.

Dalton chegou a seguinte relação:

D=Diâmetro P.A. = peso atômico d = densidade

$$D = \sqrt[3]{\left(\frac{P.A.}{d}\right)}$$

Cumprir observar que tanto na primeira teoria da mistura de gases, quanto na segunda teoria é necessário determinar os pesos atômicos. Na primeira pela questão da solubilidade e na segunda pela questão do tamanho das partículas. Dalton examinou dezesseis

⁷⁶ Dalton, On Heat, 1806. Citado por Roscoe e Harden, (1896, p. 71-2).

gases, usando o hidrogênio como padrão. Cinco entre estes têm o mesmo diâmetro, como se pode verificar na figura 11, e não está claro como Dalton conciliou isso com a nova teoria da difusão. (ROSCOE e HARDEN, 1896, p. 24).

| Fig. | | | Fig. | | |
|------|------------------------|------------|------|------------------|-----------|
| 1. | Superfluete of silex | . 1.15 | 9. | Oxymuriatic acid | .981 |
| 2. | Muriatic acid | . . 1.12 | 10. | Nitrous gas | . .980 |
| 3. | Carbonic oxide | . . .94 | 11. | Sulphurous acid | . .95 |
| 4. | Carbonic acid | . . 1.00 | 12. | Nitrous oxide | . .947 |
| 5. | Sulphuretted hydrogen | . 1.00 | 13. | Ammonia | . .909 |
| 6. | Phosphuretted hydrogen | 1.00 | 14. | Olefiant gas | . .81 |
| 7. | Hydrogen | . . . 1.00 | 15. | Oxygen | . . .794 |
| 8. | Carburetted hydrogen | . 1.00 | 16. | Azote | . . .747” |

Figura 11 – Diâmetro das esferas de calórico dos 16 gases examinados por Dalton

Na figura 12, ilustra os átomos diferentes dos dezesseis fluidos elásticos desenhados nos centros de quadrados proporcionais aos diâmetros dos átomos como exposto na figura 11. O quadro 1 da figura 12 representa o maior átomo, diminuem gradualmente até o quadro 16, que representa o menor. Quanto maior o calor específico de um átomo, maior seria sua capacidade para reter o calórico, resultando em uma atmosfera de calórico maior e, portanto, maior o tamanho do átomo.

DIAMETERS OF ELASTIC ATOMS

Plate 2

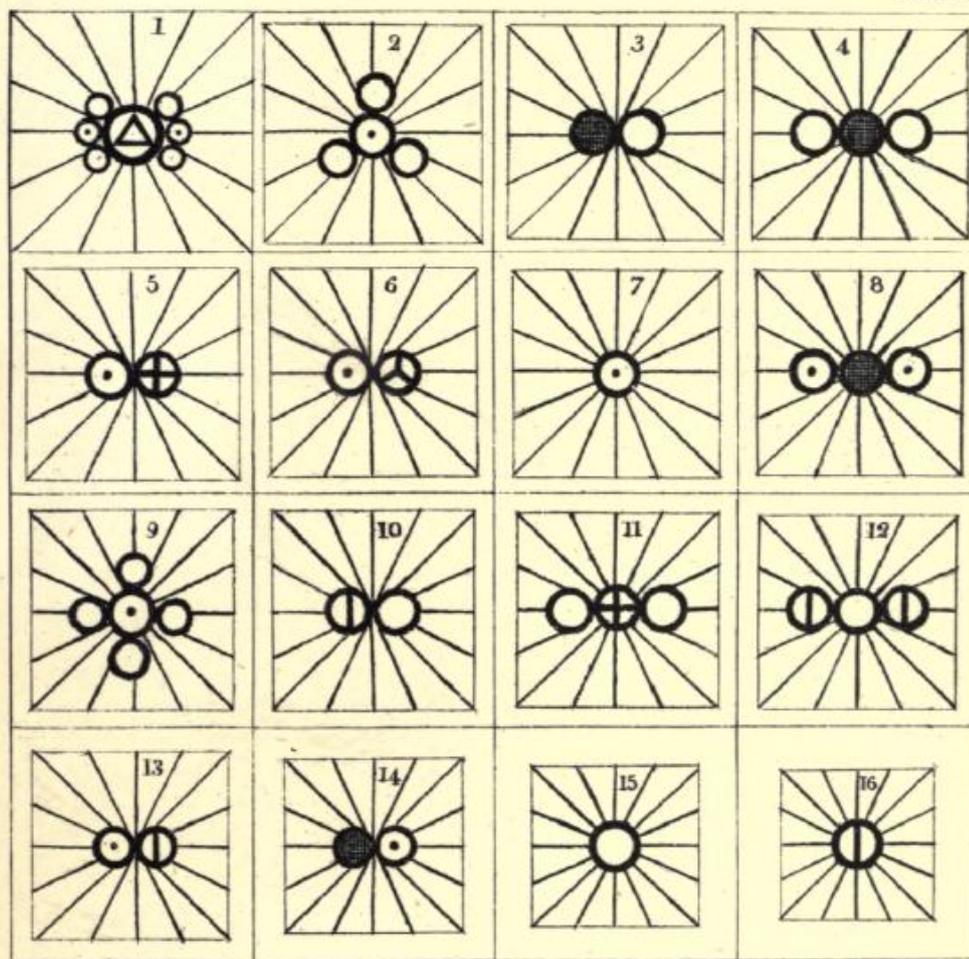


Figura 12 – Ilustrações dos 16 diferentes átomos listados por Dalton com suas esferas de calórico

Na página 258 do seu caderno de anotações, datada de 19 de setembro de 1803, Dalton apresentou o diâmetro de vários gases, usando a água como padrão (figura 13). Os pesos são aplicados juntamente com a densidade específica dos gases para verificar os diâmetros relativos das partículas pelo método já descrito. A tabela mostra que, com poucas exceções, os diâmetros dos átomos diferentes são diferentes. (ROSCOE e HARDEN, 1896, p. 41). Estas anotações estão provavelmente relacionadas ao estudo da solubilidade dos gases em água que resultaram no artigo *On the Absorption of gases by Water and Other Liquids*. Em 14 de setembro de 1804, ele apresentou outra tabela, no seu caderno de anotações, usando o hidrogênio como padrão.

19th September 1803

TABLE OF THE SPECIFIC GRAVITIES, ETC.

| | Sp. gr. | Wt. of ult. at. | Diameters of particles elastic. to water 1. |
|--|---------|-----------------|---|
| Hydrogen gas | .077 | 1 | 10.5 |
| Oxygen gas | 1.127 | 5.66 | 8.5 |
| Azotic gas | .966 | 4 | 8 |
| Compounds. | | | |
| Nitrous oxide 2 A. 1 O. | 1.610 | 13.66 | 10.2 |
| Nitrous gas 1 A. + 1 O. . | 1.102 | 9.66 | 10.3 |
| Nitric acid | 2.440 | 15.32 | 9.5 |
| Sulphur | | 14.4 | |
| Charcoal | | 4.4 | |
| Phosphorus | | 7.2 | |
| Phosphuretted hydrogen . | | 8.2 | |
| Gaseous oxyd. carb. 1 C. 1 O. | 1.000 | 10.1 | 11 + |
| Carbonic acid | 1.500 | 15.7 | 11 |
| Carbonated hydrog. 1 to 1 | .660 | 5.4 | 10 + |
| Ammoniac gas | .580 | 5.00 | 10.2 |
| Sulphureous acid | 2.265 | 20.00 | 10.2 |
| Sulphuric acid | | 25.7 | |
| Sulphuretted hydrog. . . . | 1.106 | 15.4 | 12 |
| Water vapour | .700 | 6.66 | 10.6 |
| Ether 2 Carb. + 1 H. . . . | 3.47 | 9.8 | 7 + |
| Alcohol 2 Carb. + 2 H. 1 oxy. | | 16.46 | |

Figura 13 – Diâmetros relativos dos átomos de vários gases calculados por Dalton, utilizando a água como padrão

3.6 A Questão da Fórmula

Na ausência de evidência física, a fórmula é essencial para a determinação de qualquer peso atômico. Segundo Rocke, a inovação mais significativa de Dalton, os fundamentos sobre os quais toda a sua química se apoiava, era seu procedimento para decidir a fórmula mais provável de um composto, sua “regra da maior simplicidade,” rapidamente mencionada na parte I do seu livro e aplicada em detalhes para casos específicos na parte 2. Em 1807, Thomson considerava a hipótese do “Sr. Dalton” como nada mais nada menos que a própria regra da simplicidade. Os críticos observaram que a regra da simplicidade não tinha bases empíricas como foi o caso, já exposto, das críticas de Bostock:

Quando dois corpos estão unidos apenas em uma proporção, onde nós aprendemos que a combinação deve ser binária? Por que não é provável que a água seja formada por dois átomos de oxigênio e um de hidrogênio, de dois de hidrogênio e um de oxigênio ou ainda de qualquer número atribuído de átomos de hidrogênio e oxigênio? (ROCKE, 1984, p. 35).

Para Dalton, a regra estava bem fundamentada, como já foi visto, nos princípios aceitos da física dos gases. A regra não era tão arbitrária como os críticos frequentemente a retratam, como já foi explicado. Um ponto obscuro é que a regra não estipula operações. Ela falha em não especificar que composto tem a fórmula mais simples para os casos de proporções múltiplas. Dalton não tinha nenhuma razão definitiva para escolher a série dos óxidos do nitrogênio que ele escolheu. O mesmo com os dois óxidos do carbono, que poderiam ser designados C_2O e CO do mesmo modo que CO e CO_2 . Melhor dizendo, a regra era silenciosa para a questão crítica de qual composto era binário e qual era ternário.

Dalton, para responder a esta questão teve que se voltar para as evidências químicas e físicas. No caso dos óxidos do nitrogênio e do carbono, ele considerou a densidade de vapor como sendo o “melhor critério”. Ele designou então as fórmulas binárias para o óxido de mais baixa densidade de vapor: óxido carbônico (CO) e para o gás nitroso (NO).⁷⁷ No caso do NO , se Dalton tivesse atribuído a fórmula binária para o óxido nitroso (atual N_2O), sua série seria NO , NO_2 , NO_3 , e NO_4 ao invés da série por ele colocada como N_2O , NO , NO_2 , e N_2O_3 . Com a primeira série, Dalton poderia ter resolvido o problema de uma fórmula excessivamente complexa para o ácido nitroso, designado por ele de N_2O_3 .

Segundo Rocke, o procedimento de Dalton, nesses dois casos, envolvia a hipótese de que volumes iguais contêm o mesmo número de partículas, mesmo que ele tenha rejeitado expressamente esta suposição desde 1803 como é possível confirmar em algumas passagens do *A New System of Chemical Philosophy*.⁷⁸

Com relação à lei de combinação por volume, enunciada por Gay-Lussac em 1808, os resultados experimentais de Dalton, assim como os de outros químicos, mostravam que as proporções por volume, nas quais os gases se combinam, não eram exatamente iguais, nem

⁷⁷ Dalton, 1810, parte 2, p. 317, 363, 369. Citado em Rocke (1984, p. 36).

⁷⁸ Dalton, 1808, parte 1, p. 70-71, 187-188. Citado em Rocke (1984, p. 36).

em múltiplos simples, mas, eram apenas aproximadas.⁷⁹ Na carta a Berzelius em 20 de setembro de 1812, Dalton assim se expressou: “a doutrina francesa de *medidas iguais* de gases que se combinam etc., não admito compreendê-la no sentido matemático. Ao mesmo tempo, reconheço que há alguma coisa maravilhosa na frequência da aproximação”. (ROSCOE e HARDEN, 1896, p. 159).

Na sua discussão da fórmula do hidrogênio carburetado, ele declarou explicitamente que “havia o mesmo número de átomos de hidrogênio e hidrogênio carburetado no mesmo volume”.⁸⁰ O uso de volumes para indicar números relativos de partículas foi fundamental nas suas investigações experimentais das fórmulas para ambos os hidrocarbonetos.

De acordo com Rocke, o melhor meio para reconciliar essas contradições é supor como Nash que embora Dalton não considerasse a hipótese como exata ele a aceitava para fazer inferências e a empregou como um meio útil para fazer aproximações. Essa visão está apoiada no fato de que ao aceitar ou refutar a suposição de volumes iguais-números de partículas iguais, Dalton usualmente adicionava qualificações. (ROCKE, 1984, p. 37).

Para Dalton, a menor densidade de vapor era uma indicação ao invés de uma prova para uma fórmula mais simples e, geralmente, ele acrescentava outros argumentos físicos e químicos para dar suporte às suas designações de fórmulas. Obviamente, a segunda teoria da mistura de gases também representava um impedimento para Dalton aceitar a hipótese de Avogadro como exata, porém essa barreira foi removida quando em 1826 ele retornou decisivamente à sua primeira teoria da mistura dos gases por ser mais consistente com o fenômeno, embora admitisse que a teoria ainda tivesse dificuldades. Com essa mudança de opinião, não é surpreendente que Dalton tenha retornado também à suposição de volumes iguais-números de partículas iguais em 1841. Ele escreveu nesta época:

É minha opinião que os átomos simples são semelhantes, globulares e todos de mesma grandeza ou tamanho, se de hidrogênio 1, ou chumbo 90. Meu amigo Mr. Ewart, por minha sugestão, fez para mim um número de bolas iguais, em torno de um diâmetro de polegada, cerca de trinta anos atrás. Elas têm estado em uso desde então, eu ocasionalmente as mostro para meus alunos. [...] Eu não tinha idéia,

⁷⁹ Proporções H/O em volume na água: 2:1 em volume, no *New System*, 1810, parte 2, p.275; 1,97:1 no *New System*, 1827, v.2, p. 560 e 1,85:1 em agosto de 1804. Citado em Roscoe e Harden, (1896, p. 48).

⁸⁰ Dalton, 1810, p.448.

naquele tempo, que os átomos eram todos do mesmo tamanho, mas para o propósito da ilustração, eu os fiz semelhantes.⁸¹

Em síntese, Dalton não foi dogmático em relação a essa questão; ele hesitou em aceitar ou rejeitar a suposição de volumes iguais-números de partículas iguais entre 1801 e 1840. Isso fica evidente quando se tomam não só seus escritos, mas também sua metodologia como evidência. Ele se apoiou profundamente, embora não exclusivamente, nas densidades de vapor quando sua regra da simplicidade não podia guiá-lo no estabelecimento das fórmulas. Dalton usava evidências químicas e físicas para iluminar questões puramente químicas.

3.7 A New System of Chemical Philosophy

Dalton comunicou oralmente sua teoria atômica em 21 de outubro de 1803, à Sociedade Literária e Filosófica de Manchester. Sua divulgação se deu através do livro *System of Chemistry*, do escocês Thomas Thomson, publicado em 1807. Este era um professor influente em Glasgow e apresentou a teoria de Dalton de acordo com o relato de Dalton no encontro de 1804.

Alguns anos após a publicação da teoria atômica de Dalton, William Higgins alegou que o crédito da descoberta da teoria deveria ser dado a ele, o que originou uma longa controvérsia. Higgins usou a expressão “partículas últimas” no sentido atual de átomos, no seu livro de 1789, porém, suas partículas últimas eram idênticas em peso. A análise do material existente demonstrou a originalidade e a abrangência do trabalho de Dalton. (FILGUEIRAS, 2004, p. 20).

A publicação da teoria pelo próprio Dalton se deu no seu livro *A New System of Chemical Philosophy*, Parte 1, em 1808 (figura 14). A Parte 2 do primeiro volume foi publicada em 1810 e o segundo volume em 1827.

Na França, a introdução da teoria atômica de Dalton foi feita através da 3ª edição do livro de Thomas Thomson traduzido para o francês com o nome *Système de chimie*. Berthollet

⁸¹ Dalton, 1840 citado por Rocke (1984, p. 38).

escreveu um longo prefácio nesta tradução, criticando a arbitrariedade das regras de simplicidade. (BENSAUDE-VINCENT e STENGERS, 1995, p. 154).

Em torno de novembro de 1808, Berthollet também obteve uma cópia pessoal da primeira parte do livro de Dalton – *A New System of Chemical Philosophy*.

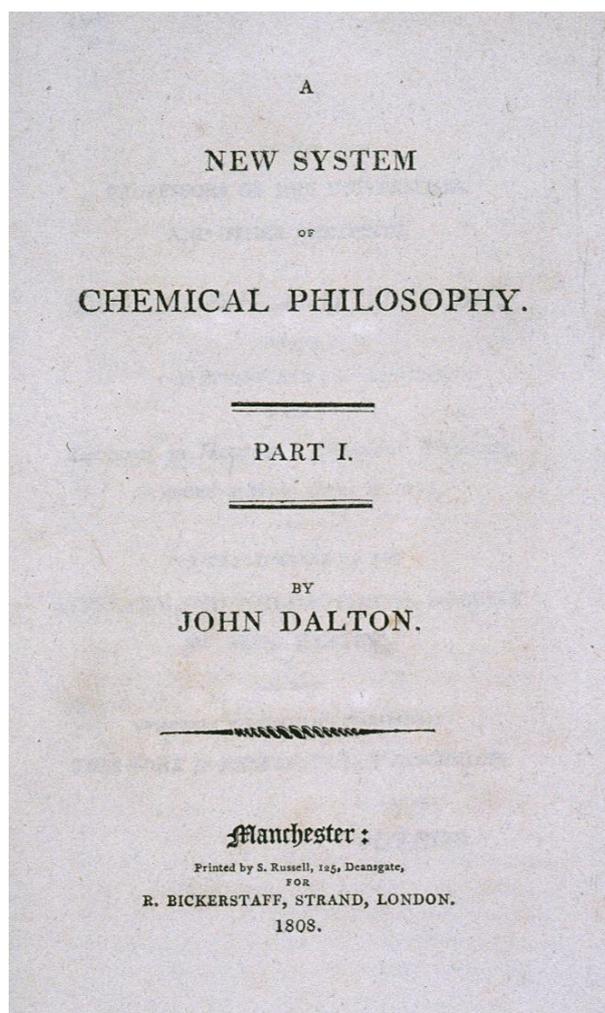


Figura 14 – Frontispício do *A New System of Chemical Philosophy*, publicado em 1808

Neste livro, Dalton apresenta os símbolos criados por ele para representar os átomos dos elementos e dos compostos, seus átomos simples e seus átomos compostos, conforme se pode observar na figura 15.

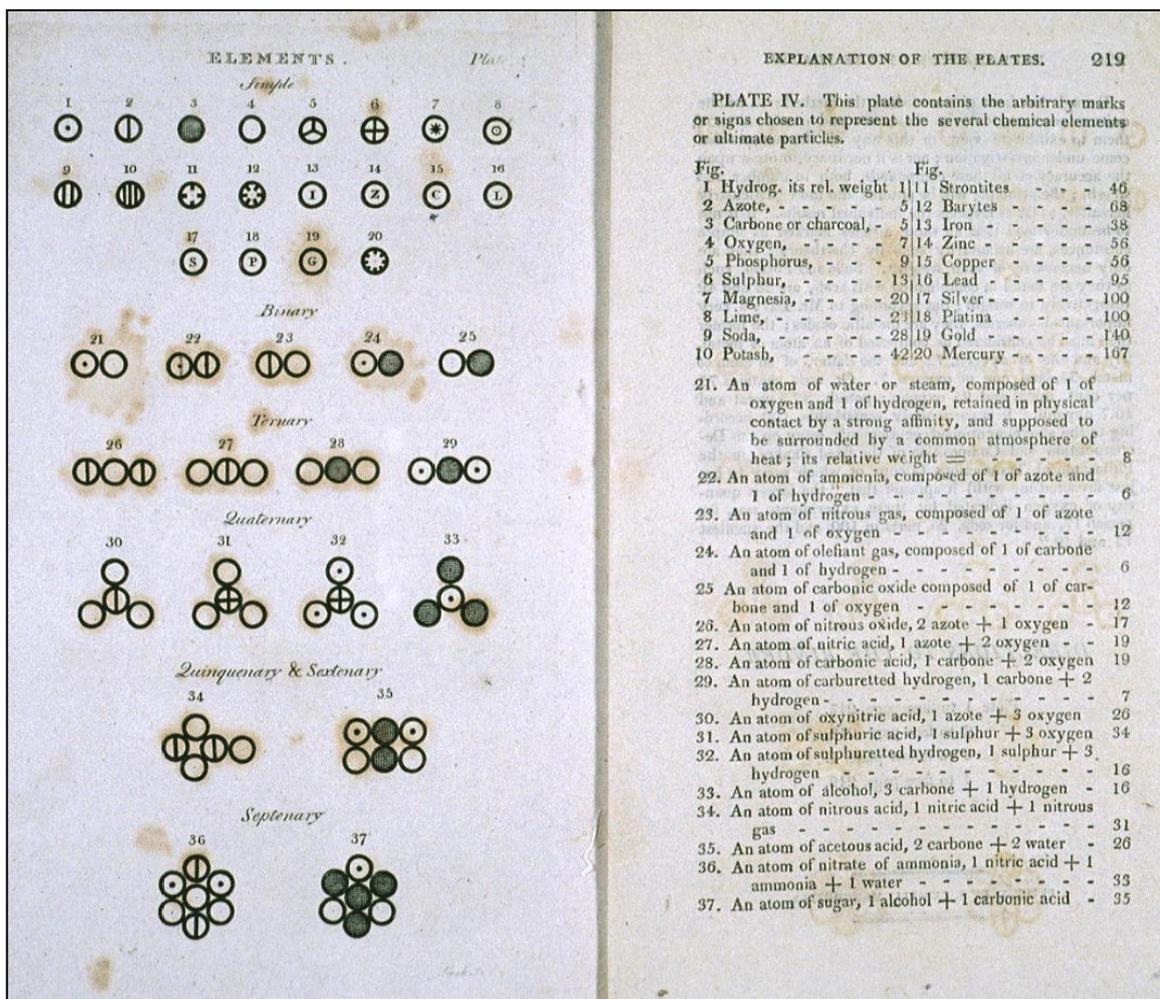


Figura 15 – Símbolos e diagramas criados por Dalton para representar os átomos simples e os átomos compostos

3.8 Críticas à Teoria Atômica de Dalton

Os críticos à teoria atômica de Dalton podem ser divididos em três grupos amplos. No primeiro, se incluem aqueles que esperavam por uma química matemática, no segundo estão os químicos da época de Dalton e de gerações seguintes que mantinham que os átomos eram entidades teóricas desnecessárias e no terceiro, do qual Davy era o representante mais importante, estão os que acreditavam na unidade da matéria, na tradição corpuscular de Boscovich.

O mais importante representante do segundo grupo, na época de Dalton, foi Wollaston. Este grupo considerava que como ninguém podia provar a existência do átomo, a Química faria mais progressos se em vez de postular entidades hipotéticas e inobserváveis, seus praticantes buscassem leis que relacionassem os fenômenos observáveis. Este tipo de

atitude será muito comum na segunda metade do século XIX em função do surgimento do positivismo.

Wollaston havia sido um forte adepto da teoria atômica de Dalton até 1807 e de acordo com Thomas Thomson, havia trabalhado com idéias semelhantes às idéias de Dalton. No início de 1808, Wollaston e Thomson comunicaram à Royal Society suas descobertas independentes de exemplos adicionais das proporções múltiplas. Esses artigos foram importantes para persuadir outros químicos do valor das idéias de Dalton. Wollaston se expressou como se segue:

Desde a publicação da teoria das combinações Químicas de Mr. Dalton, conforme o Dr. Thomson explicou e ilustrou, a investigação que eu havia planejado parece ser supérflua, como todos os fatos que eu observei são apenas exemplos particulares das observações mais gerais de Mr. Dalton, que em todos os casos os elementos simples dos corpos estão dispostos a unir átomo a átomo separadamente. Se um ou outro estiver em excesso, excede por uma razão a ser expressa por algum múltiplo simples do número de seus átomos. (WOLLASTON, 1808, p. 96).

Se Dalton antecipou ou não Wollaston, não se sabe, mas na opinião de Thomson, o resultado das investigações de Wollaston seria a formulação da teoria atômica. (ROCKE, 1984, p. 61). Wollaston, entretanto, percebeu que era necessário fazer uma distinção entre as leis das combinações obtidas a partir da observação dos fenômenos e o modelo usado na explicação:

Estou inclinado a pensar que quando nossas concepções forem estendidas, suficientemente, para capacitar-nos a raciocinar com precisão em relação às proporções dos átomos elementares, descobriremos que apenas a relação aritmética não será suficiente para explicar sua ação mútua, e seremos obrigados a adquirir uma concepção geométrica de seu arranjo relativo nas três dimensões da extensão sólida. (KNIGHT e BROCK, 1965, p. 6).

Sua abordagem cuidadosa não lhe permitia confundir especulações com sólidas evidências, mesmo assim, em 1813 ele publicou o artigo *On the elementary Particles of Certain Crystals*, lido em 26 de novembro de 1812 na Royal Society, no qual ele elaborou sua geometria atômica.

No ano seguinte, Wollaston mudou radicalmente e abandonou qualquer tentativa que não fosse aquela de uma relação aritmética, como a expressa no artigo de 1814, *A Synoptic Scale of Chemical Equivalents*. Neste artigo, Wollaston assim se expressou:

Quando estimamos os pesos relativos de equivalentes, Mr. Dalton concebe que estamos estimando o peso de certo número de átomos agregados, e, portanto, a proporção que os átomos mantêm uns com os outros. Eu não desejo adaptar minhas

quantidades de acordo com uma teoria atômica, visto que, descobrir qual dos compostos deve ser considerado como constituído de um par de átomos simples é impossível nos diversos exemplos nos quais apenas duas combinações dos mesmos ingredientes são conhecidas, e que a decisão destas questões é puramente teórica e não é de forma alguma necessária à elaboração de uma tabela adaptada pra a maioria dos propósitos práticos, mas tenho me empenhado em fazer da comodidade prática meu único guia. (ROCKE, 1984, p. 63).

Parece que Wollaston, contrariamente ao artigo de 1813, não estava mais de acordo com Dalton e renunciou a sua teoria baseado no fundamento de que não havia nenhum meio de dizer se tal composto era verdadeiramente binário ou ternário. Logo, nunca seria possível ter certeza do peso atômico verdadeiro e, portanto, os equivalentes deviam bastar.

Os átomos de Dalton são especificamente diferentes para cada tipo de elemento e muitos contemporâneos de Dalton não ficaram satisfeitos com esse tipo de átomo. A crença na unidade da matéria criou a expectativa de que as partículas últimas fossem todas do mesmo tipo e que com seus diferentes arranjos dessem origem a toda a diversidade material existente. Boyle e Newton, por exemplo, partiram desse pressuposto. Para Dalton, havia tantos átomos químicos quantos elementos químicos, diferindo em seus pesos, tamanhos e qualidades químicas. Os átomos dos elementos químicos eram suas menores partes indivisíveis, que não podiam ser criadas nem destruídas em qualquer experiência química.

Enquanto Wollaston rejeitou a teoria de Dalton porque ela necessitava de entidades ocultas e desnecessárias, a objeção de Davy foi especialmente porque a teoria não era radical o bastante na sua aceitação dos elementos químicos como especificados pela teoria e como indivisíveis. Caso se aceitasse a hipótese de que os elementos químicos eram de fato compostos, uma hipótese mais fácil de verificar, a princípio, que os axiomas de Dalton, então, as idéias de Dalton poderiam parecer também, muito vinculadas aos limites da análise química na época.

Consequentemente, Wollaston e Davy defenderam o uso dos pesos equivalentes como sendo suficientes para os químicos, mas por razões muito diferentes. Davy adotou o termo quantidades proporcionais, em vez de átomo, e Wollaston adotou o termo equivalentes.

3.9 O Átomo de Dalton – Significado e Representação

Dalton usava a palavra átomo em conexão com elementos e compostos. De acordo com suas próprias palavras:

Eu escolhi a palavra átomo para designar essas últimas partículas preferencialmente a partícula, molécula ou qualquer outro termo diminutivo, porque eu concebo que ele é muito mais expressivo. Ele inclui em si a noção de indivisibilidade, que os outros termos não têm. Pode ser dito, quiçá, que eu estendo a sua aplicação muito longe, quando falo de átomos compostos. Eu chamo uma última partícula de ácido carbônico, por exemplo, de átomo composto. Se esse átomo for dividido, ele deixa de ser ácido carbônico e será decomposto por tal divisão em carbono e oxigênio. Logo, eu concebo que não há nenhuma inconsistência em falar de átomos compostos e que meu significado não pode ser mal compreendido.⁸²

De acordo com Dalton, a justaposição de átomos heterogêneos, no átomo composto, era decorrente da afinidade química e da criação de uma atmosfera comum de calor. Nos diagramas dos átomos compostos, os átomos estão representados por círculos distintos diferenciados por marcas arbitrárias. Seus átomos compostos estão representados por figuras geométricas regulares consistindo de círculos justapostos diferentes.

Dalton denominou também as menores partículas dos compostos químicos de átomos e, ao contrário dos seus átomos elementares, estas podiam ser decompostas e recompostas nos experimentos. Podemos ver a influência das qualidades neste conceito, posto que, para Dalton, o átomo era a menor partícula possuindo uma dada natureza. Neste sentido, átomo era um termo para designar uma partícula com qualidades determinadas e não fazia sentido supor uma divisão, na qual os termos finais resultantes da análise não preservavam as mesmas qualidades. Ele também se referia aos átomos como partículas sólidas e indivisíveis: “nenhum homem pode cortar um átomo.”⁸³

Na teoria atômica de Dalton, o átomo é a unidade da ação química e, portanto independe do conceito de molécula, ao contrário do átomo após a aceitação da hipótese de Avogadro. (MELDRUM, 1906, p. 59).

De acordo com Van Melsen, Dalton foi influenciado também por pressupostos filosóficos no que diz respeito ao emprego inconsciente de visões filosóficas antigas, sem tentar considerar, porém, as causas dessas visões. Na teoria atômica de Dalton, é possível descobrir, esses pressupostos quando ele considera a união dos átomos em um composto como uma simples justaposição. Não há nenhuma mudança interna nos átomos que se unem. Nesse aspecto, Dalton não difere dos atomistas, entretanto, os átomos de Dalton são

⁸² Dalton, *Chemical Elements*, conferência 18, em 30 de janeiro de 1810, citado em Roscoe e Harden, (1896, p. 111-112).

⁸³ Dalton, citado por Henry, 1854, citado por Meldrum, (1906, p. 58).

especificamente diferentes para cada tipo de substância. De toda forma, essa diferenciação não chega a ser uma novidade, visto que a idéia das menores partículas já estava tão firmemente estabelecida, que os adeptos oficiais de Demócrito e Epicuro no século XVII tinham dado espaço para elas nas suas teorias. A teoria das menores partículas, as *mínima naturalia*,⁸⁴ já havia estabelecido um mínimo de natureza específica. Boyle, por exemplo, permaneceu leal à doutrina atomista de átomos sem qualidades e, portanto, admitia a transmutação, mas, como químico, trabalhava com combinações de átomos que possuíam uma natureza específica, uma vez que a Química necessitava deles. Ele elaborou sua teoria na *Origem das Formas e Qualidades*:

Embora sejam mentalmente e por onipotência divina divisíveis, no entanto, em razão de sua pequenez e de sua natureza sólida, é de fato quase impossível dividi-las; e elas podem, neste sentido, ser chamadas de mínima ou prima naturalia.⁸⁵

Essas partículas, embora divisíveis em princípio, não eram divisíveis na prática, isto é, nas transformações físicas e químicas. Podemos encontrar teorias corpusculares no século XVII, descendentes em último da *mínima* aristotélica.

No que diz respeito à forma circular adotada, para representar os átomos, Dalton se inspirou em uma tradição filosófica, que remonta ao século XVII ou mesmo ao anterior, na qual os átomos eram representados por círculos. (KLEIN, 2003, p. 38). À luz desta tradição, os círculos e diagramas compostos eram lidos de forma inequívoca como signos para átomos pequenos que têm tamanho, certa forma, orientação no espaço e propriedades químicas como o seu peso relativo de combinação. Em que extensão, portanto, Dalton via suas representações como imagens realistas dos átomos?

Com relação à forma, pode-se concluir que ele supôs uma descrição realista dos átomos esféricos rodeados por atmosferas de calor, porém, com relação ao tamanho, os símbolos mostram que átomos elementares de tipos diferentes foram representados por círculos do mesmo tamanho. No artigo de 1814, *Remarks on the essay of Dr. Berzelius on the*

⁸⁴As *minima naturalia* ou partículas mínimas teriam, no limite, as propriedades qualitativas que observamos nos corpos. Dalton segue a linha da teoria tradicional corpuscular do século XVII e da sua precursora, a teoria da *mínima* aristotélica, que admitiam partículas especificamente diferentes para cada tipo de matéria. As menores partículas de uma substância são iguais entre si e são diferentes das menores partículas de outra substância. (VAN MELSEN, 1960, p. 136)

⁸⁵Boyle 1772 citado por Zaterka (2006, p. 346).

cause of chemical proportions, (DALTON, 1814, p. 174-75) Dalton rejeitou a hipótese de Berzelius de que os átomos de diferentes elementos tivessem o mesmo tamanho, entretanto, Dalton usou círculos de mesmo tamanho em suas representações, o que Klein atribui a algumas restrições nos desenhos dos diagramas como, por exemplo, o fato de que os átomos compostos tinham que ser figuras geométricas regulares que se aproximassem da forma esférica devido à suposição da atmosfera de calor em comum. Com esse pressuposto, círculos do mesmo tamanho ofereciam uma solução mais simples para desenhar estas figuras.

Dalton também fazia seus diagramas com a finalidade de representar a orientação no espaço de modo realista, isto é, de acordo com os requisitos da sua teoria atômica. A construção dos diagramas estava restrita também pela necessidade de se levar em consideração a afinidade apenas entre os átomos heterogêneos e a repulsão dos átomos iguais e, portanto, a justaposição de círculos iguais deveria ser evitada. Isso pode ser observado nos diagramas de número 21 até o de número 34 da figura 15, nos quais somente círculos diferentes são justapostos. Quando há mais átomos do mesmo elemento no átomo composto, torna-se mais difícil respeitar essa restrição, o que pode ser observado na figura 16 nos diagramas de números 35, 36 e 37, respectivamente correspondentes a ácido acético, nitrato de amônio e açúcar, que, de acordo com Klein, falham para se encaixar nas restrições teóricas.

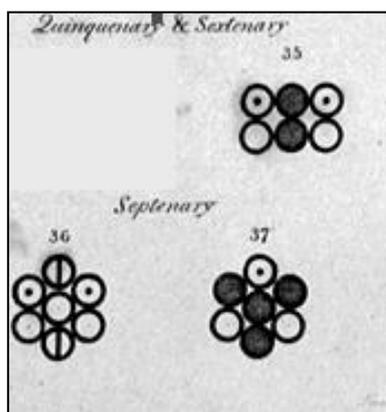


Figura 16 – Recorte da figura 15, mostrando especialmente os átomos compostos 35, 36 e 37 do diagrama de Dalton.

De acordo com o diagrama e com a descrição de Dalton, o ácido acético é constituído de dois átomos de carbono e dois átomos de água. Pode-se perceber que outros arranjos seriam possíveis se, em vez do átomo composto de água, Dalton trabalhasse com átomos de hidrogênio e oxigênio separadamente. Seria possível, pelo menos, um arranjo sem

qualquer justaposição de círculos iguais, como, por exemplo, uma sequência que tivesse dois átomos de carbono, um de hidrogênio, um de oxigênio e um de água.

CHO

Este arranjo, entretanto, também teria um maior número de átomos (cinco contra quatro na forma adotada), o que não está de acordo com a “regra da máxima simplicidade”. O que me parece é que Dalton, mesmo nestes compostos representados, continuou fiel aos pré-requisitos básicos da sua teoria de que essas substâncias eram formadas pelo menor número de átomos, mesmo que estes fossem átomos compostos. Os átomos constituintes de um átomo composto sugerem uma concordância com observações experimentais de algum tipo de reação. Isto justificaria a representação do nitrato de amônio por um átomo de amônia (NH), um átomo de água (HO) e um átomo de ácido nítrico (NO₂); a do açúcar por um átomo de álcool (C₃H) e um de ácido carbônico (CO₂) e a do ácido acético por carbono (C) e água (HO).

Por volta de 1830, Dalton reconheceu que, em se tratando de compostos com muitos átomos, o seu método apresentava desvantagens em relação à notação de Berzelius. A afinidade e a repulsão não eram as únicas restrições ao arranjo espacial dos diagramas. Assim como as fórmulas de Berzelius, os diagramas também deviam mostrar a constituição binária dos compostos como, por exemplo, no diagrama 37 que representa um átomo composto de açúcar: 1 álcool + 1 ácido carbônico. Na representação, a composição binária do açúcar não fica evidente, pois o diagrama revela sete círculos. Nesse aspecto, as fórmulas de Berzelius foram mais efetivas, até que surgissem as grandes moléculas orgânicas.

A notação de Dalton não era tão livremente adaptável como a de Berzelius, que foi adotada em toda a Europa, até mesmo pelos químicos que não compartilhavam do comprometimento teórico de Berzelius com uma versão do atomismo químico. Segundo Klein, este aspecto contribuiu para fazer da notação de Berzelius um sucesso, o que não ocorreu com o sistema de notação de Dalton. Os diagramas de Dalton não exigiam apenas um comprometimento com corpos pequenos com propriedades mecânicas, porém, mais do que isto, a sua notação exigia a adesão a cada aspecto importante da sua teoria. De acordo com o

conceito de “ferramenta de papel” usado por Klein,⁸⁶ a notação de Dalton funcionava como um orientador de sistemas de pensamento ou programa de pesquisa. (GASS, 2007, p. 350-51) Os diagramas de Dalton servem tanto para pensar quanto para difundir sua teoria atômica. Na figura 17, pode-se observar como a notação possibilita a reflexão de Dalton sobre a composição do éter. Estão representados os átomos-compostos das substâncias em estudo, binários ou ternários, ou ainda a decomposição de dois átomos compostos de água e a combinação com carbono para formar gás olefiante e ácido carbônico. Neste sentido, a notação é uma ferramenta empregada em seu próprio raciocínio.

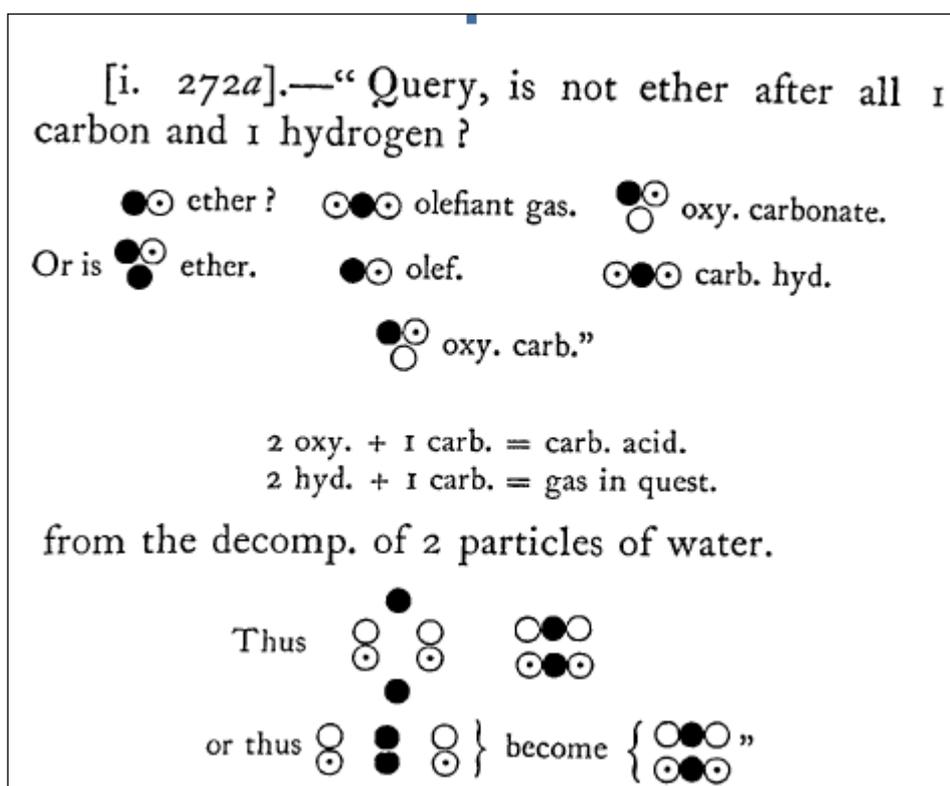


Figura 17 – Esquema feito por Dalton em seu caderno de anotações, para entender a composição do éter, agosto de 1804.

⁸⁶Ferramenta é “alguma coisa que ajuda a fazer ciência, e particularmente gera novos resultados e permite novas direções de pesquisa. As ferramentas estão também no cerne de um programa de pesquisa, uma vez que este se estende a novos grupos e instituições, assim também acontece com as ferramentas e vice-versa”. Esta concepção de ferramenta é oferecida por Robert E. Kohler, em *Lords of the Fly: Drosophila Genetics and the Experimental Life*. (GASS, 2007, p. 350) .

Dalton supôs que as substâncias vegetais eram formadas por um átomo composto vegetal – CHO. A identificação da polimeria por Dalton foi acompanhada pela identificação do fenômeno da isomeria (C_2H_4 e C_4H_8). Dalton atribuía à gelatina e à albumina a fórmula C_2H_2ON com arranjos atômicos diferentes (I e II da figura 18) e também tinha uma fórmula tetraédrica para a oxamida, CHON. Thomas Thomson designou também uma única fórmula para o ácido acético e o succínico – $C_4H_2O_3$, indicando dois arranjos (III e IV da figura 18), cuja diferença produziria as grandes mudanças na natureza do composto. (PARTINGTON, 1962, p. 820).

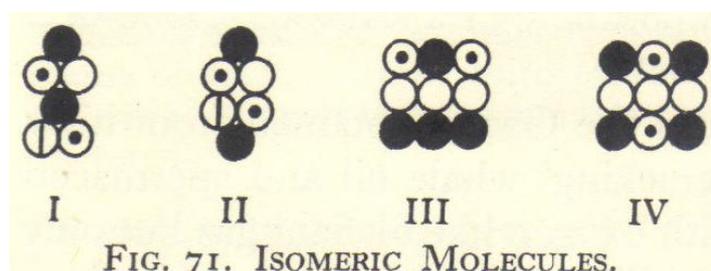


Figura 18 – Representação de isômeros por Dalton e Thomson

A preocupação com a orientação espacial dos átomos nos seus diagramas e o uso precoce de arranjos atômicos diferentes para explicar os isômeros merecem destaque. Dalton fez uso de modelos concretos de bolas e varetas em suas aulas para explicar a teoria atômica. Próximo a 1810, Dalton havia construído muitos dos modelos familiares na moderna estereoquímica. (PARTINGTON, 1962, p. 780).

Dalton também usou sua notação para comunicar suas idéias a outros em suas conferências e aulas, visto que foi um ativo palestrante. De 1803 a 1835, ele fez palestras todos os anos e, frequentemente, usou as ilustrações para falar da sua teoria.

Dalton foi além do átomo químico, identificou os átomos químicos aos átomos físicos e, neste sentido, pode-se pensar que Dalton, na sua teoria, realizou uma síntese entre duas vertentes filosóficas: os átomos de Demócrito e a tradição da *mínima naturalia*, uma vez que seus átomos são indivisíveis, mas também apresentam qualidades que os distinguem. Todavia, os átomos *daltonianos* são diferentes destes pela sua própria definição: não mais unidades mínimas que compõem toda a matéria, mas unidades mínimas de combinação. Eles são diferentes também quanto à função que desempenham: são úteis às tarefas que a Química se propõe neste momento, isto é, caracterizar, nomear, escrever e classificar uma grande

quantidade de substâncias simples e compostas. (BENSAUDE-VINCENT e STENGERS, 1995, p. 151). Dessa forma, permitiu a realização de cálculos quantitativos, reunindo-se à experimentação, o que conferiu um caráter operacional à teoria. Outras teorias atomistas do século XIX não conseguiram tal posição.

4 A HIPÓTESE DE AVOGADRO E O CONCEITO DE MOLÉCULA



Figura 19 – Louis Joseph Gay-Lussac
1778-1850



Figura 20 – Lorenzo Romano Amedeo
Carlo Avogadro 1776-1856

La chimie coupait les atomes que la physique ne pouvait pas couper. (DUMAS, 1837).

4.1 A Lei de Volumes de Gases que se Combinam

Gay-Lussac formou-se pela École Polytechnique em 22 de novembro de 1800, ingressando logo a seguir na escola de engenharia civil. No inverno de 1800/1801, trabalhou como assistente de Berthollet em Arcueil. A primeira pesquisa importante de Gay-Lussac foi sobre a expansão térmica dos gases no inverno de 1801/1802. Mais ou menos na mesma época Dalton fez uma pesquisa semelhante, porém os resultados obtidos foram considerados menos precisos.

Em 24 de agosto de 1804, Gay-Lussac, acompanhado por Biot, subiu em um balão de hidrogênio alcançando a altitude de 4000 metros. O objetivo principal da pesquisa era verificar se a intensidade magnética da superfície da Terra diminuía com um aumento de altitude e colher uma amostra do ar em altitude elevada para comparar sua composição com aquela no nível do chão. Uma segunda subida foi feita em 16 de setembro de 1804, a altitude alcançada foi de 7016 metros acima do nível do mar e nesta Gay-Lussac foi sozinho, de modo que o peso do balão se reduzisse e atingisse uma altura maior.

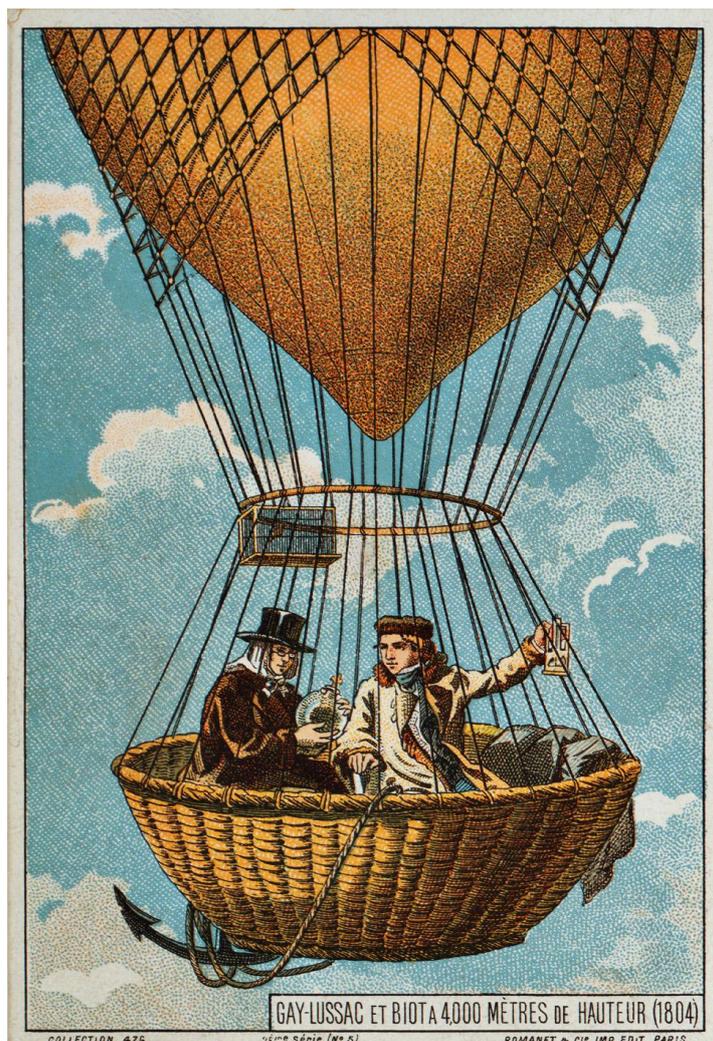


Figura 21 – Gay-Lussac e Biot em um balão - 1804

Juntamente com Humboldt, determinou a proporção em volume que o oxigênio e o hidrogênio se combinam para formar a água e concluiu que 100 partes de oxigênio em volume se combinam com 200 partes de hidrogênio (199,89). (CROSLAND, 2007, p. 1001). Esta investigação se destinava ao uso desta reação no eudiômetro ⁸⁷ de Volta para determinar a proporção do oxigênio no ar. Durante o ano de 1807, Gay-Lussac realizou uma série de experiências para investigar se havia uma relação geral entre os calores específicos dos gases e suas densidades.

⁸⁷ Instrumento para medir a quantidade de oxigênio no ar através da sua reação com o hidrogênio usando uma faísca.

Em 31 de dezembro de 1808, Gay-Lussac anunciou em uma reunião da Sociedade Filomática, em Paris, a lei de volumes de gases que se combinam: “Os gases se combinam em proporções muito simples [...] a aparente contração de volume que sofrem, quando se combinam, tem também uma relação simples com o volume dos gases, ou pelo menos com o de um deles”. (GAY-LUSSAC, 1911, orig. 1809).

No seu artigo, *Mémoire sur la combinaison des substances gazeuses, les unes avec les autres*, ele citou uma série de exemplos que confirmavam a lei e especificamente se referiu a esta como uma consequência direta do trabalho de 1805 com Humboldt, ocasião em que determinaram a proporção volumétrica de hidrogênio e oxigênio para a formação da água como sendo de 200:100.

Crosland defende a tese de que a formulação da lei não é uma consequência direta do trabalho de Gay-Lussac e Humboldt de 1805, mas que provavelmente a descoberta do gás trifluoreto de boro com Thenard, no outono de 1808, tenha levado Gay-Lussac a perceber que o experimento de 1805 era apenas um exemplo de um fenômeno geral.⁸⁸

Gay-Lussac considerou ainda as reações da amônia com ácido muriático (**HCl**), com ácido carbônico (**CO₂**) e com ácido fluobórico (**BF₃**)⁸⁹ e forneceu as respectivas proporções de combinação em volumes destes ácidos para neutralizar a amônia. Ele ainda exibiu a composição volumétrica da amônia (100 de nitrogênio: 300 de hidrogênio), gás sulfúrico (100 de gás sulfuroso: 50 de gás oxigênio), ácido carbônico (50 de oxigênio: 100 de óxido carbônico) e dos seguintes óxidos do nitrogênio: óxido nitroso, gás nitroso e ácido nítrico. Com relação a estes últimos, ele calculou o volume a partir da análise gravimétrica de Davy destes óxidos, transformando a porcentagem em peso para volume através da densidade.

Os dados da análise de Davy se encontram nas duas primeiras colunas e os dados calculados por Gay-Lussac nas duas últimas. Os mesmos resultados de Davy foram usados por Dalton (1803) quando conduziu suas pesquisas com os óxidos do nitrogênio. (GAY-LUSSAC, 1911, orig. 1809, p. 13).

⁸⁸ A reação com a atual notação é $\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$

⁸⁹ Fórmula na época da substância em questão.

| | % N peso | % O peso | % N volume | % O volume | N : O em volume |
|---------------|----------|----------|------------|------------|-----------------|
| Óxido nitroso | 63,3 | 36,7 | 100 | 49,5 | 2:1 |
| Gás nitroso | 44,05 | 55,95 | 100 | 108,9 | 1:1 |
| Ácido nítrico | 29,5 | 70,5 | 100 | 204,7 | 1:2 |

Gay-Lussac considerou que as porcentagens em volume expressavam inteiros exceto para o gás nitroso, porém, de acordo com M. Bérard, em Arcueil a proporção em volume é de 100 de nitrogênio:100 de oxigênio no gás nitroso. Gay-Lussac se baseou nos trabalhos publicados por cientistas como C. L. Berthollet, Amédée Berthollet, Biot, Arago, além dos já citados, o que aumentou a credibilidade do assunto exposto. Gay-Lussac lançou mão de alguns resultados de análises gravimétricas e, para mostrar a regularidade da lei, converteu a composição em peso para uma razão volumétrica, usando a densidade obtida por outros pesquisadores.

Gay-Lussac acrescentou:

Parece-me evidente que os gases sempre se combinam nas proporções mais simples e vimos que, na realidade, em todos os exemplos a razão de combinação é sempre 1:1, 1:2 ou 1:3. É importante observar que, quando se considera pesos, não há nenhuma relação finita e simples entre os elementos de qualquer composto. Somente quando há um segundo composto formado pelos mesmos elementos é que a proporção do elemento que foi adicionado é um múltiplo da sua quantidade no primeiro composto. (GAY-LUSSAC, 1911, orig. 1809, p. 14).

No final do artigo em questão, percebe-se que Gay-Lussac estava em uma posição delicada em relação a Berthollet, seu padrão, amigo e mentor anti-atomista. Berthollet não era simpático à teoria atômica de Dalton e a lei de Volumes poderia ser interpretada favoravelmente a esta teoria, que tinha, na lei das proporções definidas,⁹⁰

⁹⁰Berthollet acreditava que a afinidade química era uma força semelhante à gravidade. Concebia qualquer tipo de combinação entre substâncias como uma expressão dessa mesma força e que esta variava com as condições físicas do experimento, portanto a composição de uma substância era variável.

Proust que defendia a idéia de composição definida (lei das proporções definidas - 1799) se envolveu em uma famosa controvérsia com Berthollet que durou de 1801 a 1807. Berthollet tinha a seu favor, entre outros, a existência de vários óxidos de ferro diferentes, o que levava à suposição de que uma quantidade de ferro fosse capaz de se combinar com qualquer quantidade arbitrária de oxigênio e que a mudança na composição fosse contínua. Veja nota 54.

um dos seus apoios. Gay-Lussac deveria então discutir se os compostos são formados mantendo proporções constantes ou variáveis. Ele se expressou como se segue sobre a questão:

Dalton sugeriu que os compostos de dois corpos são formados de tal modo que um átomo de um corpo se une a um, dois, três ou mais átomos do outro. De acordo com o que foi dito, os compostos são formados em proporções constantes e exclui-se a existência de corpos intermediários. Neste aspecto, a teoria de Dalton é semelhante àquela de M. Proust. [...] Os numerosos resultados, que eu expus nesta comunicação, são também muito favoráveis à teoria (de Dalton). M. Berthollet, que pensa que as combinações são feitas continuamente, cita como prova de sua opinião os sulfatos ácidos, vidros, ligas, misturas de vários líquidos – todos compostos em proporções variáveis. [...] Devemos admitir primeiramente, com M. Berthollet, que a ação química é exercida indefinidamente de modo contínuo entre as moléculas das substâncias, seja qual for o número ou proporção, e que, em geral, podemos obter compostos com proporções variáveis. [...] e que a ação química é exercida mais poderosamente quando os elementos estão em razões simples ou em proporções múltiplas entre si e aqueles compostos que se separam mais facilmente são, então, produzidos. (GAY-LUSSAC, 1911, orig. 1809, p. 9, 23, 24)

Gay-Lussac permaneceu fiel a Berthollet, embora tenha escrito a Dalton “que o seu artigo era altamente favorável à teoria atômica de Dalton.” Segundo Thomson, era fácil ver que ele a admitia, embora seu respeito por Berthollet lhe induzisse a falar com cautela”.⁹¹

Dalton recusou-se a aceitar a lei de Gay-Lussac, sobretudo porque ela parecia contradizer a sua segunda teoria de mistura de gases. Avogadro e Berzelius aceitaram o trabalho de Gay-Lussac. Avogadro desenvolveu as implicações da lei para a relação entre os volumes dos gases e o número de moléculas. Berzelius adotou o método de volumes para expressar a composição dos compostos nas fórmulas, pois, o método, além de basear-se em observações experimentais, era mais coerente.

Gay-Lussac começou, de forma implícita, a adotar certos aspectos do atomismo químico, escolhendo expressar-se, quase exclusivamente, em termos de fórmulas-volume. Usando a lei de Volumes de Gases que se Combinam, a composição em peso podia ser facilmente deduzida pela medida da densidade de vapor dos

Posteriormente, foram identificados compostos que não seguem a lei de Proust como, por exemplo, o pigmento branco rutilo de fórmula variando entre TiO_2 , e $TiO_{1,8}$. Estes compostos foram chamados de bertolídicos em oposição aqueles que seguem a lei de Proust, denominados daltonídicos.

⁹¹ Thomas Thomson citado por Rocke, (1984, p. 41).

reagentes. Uma das consequências da sua abordagem volumétrica foi a conversão, que fez em 1815, como já foi citado no capítulo **A Construção do Conhecimento em Química**, da análise gravimétrica do álcool e do éter por T. Saussure. Gay-Lussac converteu as porcentagens em peso de Saussure em razões volumétricas, usando as respectivas densidades: 0,978 para o gás olefiante e 0,625 para o vapor d'água. Gay-Lussac expressou então a constituição do álcool em volumes como sendo: 102,5 de gás olefiante e 101,7 de água, isto é, 1 volume de gás olefiante:1 volume de água. O mesmo foi feito com o éter comum e o resultado obtido sobre a sua constituição em volumes foi de 2 volumes de gás olefiante:1 volume de água.⁹² Dalton, em 1819,⁹³ também obteve estes resultados. Para fornecer evidências empíricas, Gay-Lussac comparou a densidade medida do vapor de álcool com a densidade calculada a partir dos seus constituintes gás olefiante e água como se segue:

Densidade do álcool x Volume = densidade do gás olefiante x Volume + densidade do vapor d'água x Volume, que nada mais é que um balanço de massas baseado na lei da Conservação da Massa. Como nesse caso a proporção em volume é de 1 Vol. vapor de álcool → 1Vol. gás olefiante + 1 Vol. vapor d'água, resulta que a densidade calculada é dada por: $0,978 + 0,625 = 1,603$ contra 1,613 para a observada experimentalmente. Gay-Lussac concluiu que “na síntese hipotética do álcool a partir de volumes iguais de gás olefiante e água, ocorre uma condensação de dois volumes em um” e que “o vapor de éter é feito de dois volumes de gás olefiante e um volume de água que se condensam em um”.⁹⁴ Este trabalho de Gay-Lussac inspirou Dumas e Boullay na formulação da teoria sobre o éter do ácido sulfúrico em 1827.

Gay-Lussac foi capaz de aplicar seu método de volumes até para sólidos não-voláteis, tais como carbono. No seu trabalho de 1809, ele determinou que um volume de oxigênio, quando se combina com o carbono, expande seu volume para dois de óxido carbônico. Como em todas as reações de formação de compostos corria contração de

⁹² Gay-Lussac, 1815 citado por Klein, (2003, p. 114).

⁹³ Dalton, 1819 citado por Partington, (1964, p. 342).

⁹⁴ Gay-Lussac, 1815 citado por Klein, (2003, p. 114). Neste caso, Gay-Lussac achou uma relação em volume de 102,49 de gás olefiante: 40 de água, o que não se encaixava na lei dos volumes gasosos, mas, também, não a contradizia. Ele então arredondou os dados para a proporção em volumes de 100 de gás olefiante: 50 de água. Posteriormente, ele confirmou estes dados com a densidade de vapor do éter medida e calculada a partir dos seus hipotéticos constituintes.

volume, Gay-Lussac manteve esta regularidade, supondo que se uma quantidade de carbono pudesse ser vaporizada, ocuparia dois volumes e passou a escrever a fórmula do óxido carbônico como C_2O e do ácido carbônico como CO (GAY-LUSSAC, 1911, orig. 1809, p. 15-16),⁹⁵ o que corresponderia à seguinte equação química, em volumes: $2 C + 1 O \rightarrow 2 CO_{1/2}$ ou C_2O .⁹⁶ A maioria dos seus artigos publicados entre 1816 e 1814 exhibe fórmulas-volume, o que permitia a presença de índices fracionários nestas fórmulas. A especulação de Gay-Lussac sobre o volume correspondente ao vapor de carbono resultou na adoção de $C=6$, isto é, metade do seu peso atômico, e conseqüentemente, o número de átomos de carbono na fórmula foi dobrado.

Em 1823, após a morte de Berthollet em 1822, Gay-Lussac tornou-se um atomista, mas não um atomista daltoniano na opinião de Rocke, (1984, p. 42). Ele tornou-se um destemido defensor dos conceitos e da terminologia atomista. No artigo de 1823, *Sur l'acide des prussiates triples*, sobre o ácido ferrocianico, ele usou o termo **átomo** pela primeira vez. Gay-Lussac também contribuiu para a história da isomeria ao indicar que a análise de Wöhler do cianato de prata era idêntica a análise do fulminato de prata que ele tinha realizado com o jovem Liebig. Nesta ocasião, comentou que “para explicar suas diferenças, deve-se supor um modo diferente de combinação entre seus elementos”.⁹⁷ Há, no artigo de Dumas, *Sur quelques Points de la Théorie Atomistique*, alguns indícios de que Gay-Lussac foi o único químico contemporâneo de Dumas a aceitar também a consequência imediata da hipótese de Avogadro, isto é, a divisibilidade das moléculas elementares, e talvez este fato justifique a mudança de algumas de suas fórmulas nos anos 1820, como, por exemplo, do ácido carbônico de CO para CO_2 . (ROCKE, 1984, p. 115). A passagem em questão se encontra muito clara no artigo de Dumas:

O resultado mais imediato desta maneira de ver a questão foi sabiamente discutido por M. Ampère, mas não parece ter sido admitido na prática por nenhum químico, a não ser por M. Gay-Lussac. Ele consiste em considerar as moléculas dos gases simples suscetíveis de uma divisão posterior, divisão esta que acontece no momento da combinação e que varia segundo a natureza do composto. (DUMAS, 1826, p. 338).

⁹⁵ óxido carbônico – CO e ácido carbônico – CO_2 .

⁹⁶ Adotando a fórmula C_2O , o peso atômico do carbono será 6 em uma escala de $H=1$ e $O=16$.

⁹⁷ Gay-Lussac, 1824 citado por Rocke, (1984, p. 112).

Em 1827, Gay-Lussac e Dulong se reportaram favoravelmente à Academia das Ciências sobre este artigo de Dumas e não fizeram nenhuma crítica às afirmativas do autor. Segundo Rocke, no prefácio do seu relatório, eles fizeram uma clara distinção entre o atomismo físico, considerado por eles especulativo, e o atomismo químico, verificado adequadamente. (ROCKE, 1984, p. 112). Eles recomendavam dois métodos à tarefa de determinar as fórmulas moleculares: a lei de volumes, que eles chamavam de “uma confirmação evidente da hipótese de Dalton”, quando os constituintes eram gases e a lei de Dulong e Petit quando eram sólidos.

A aparente mudança de Gay-Lussac, em torno de 1823, parece estar relacionada com a morte de Berthollet e pode representar apenas a exteriorização de convicções anteriores. A influência de Berthollet pode ter inibido a tendência atomística de Gay-Lussac. Posteriormente, os contatos pessoais com Dulong, Thenard e outros atomistas podem ter encorajado Gay-Lussac a se comprometer publicamente com a teoria atômica.

*DENSITÉS de diverses substances gazeuses,
simples ou composées.*

| SUBSTANCES. | Densités déterminées par l'expérience. | Densités calculées d'après la proportion des éléments et la contraction de volume. |
|-----------------------|--|--|
| Air atmosphérique... | 1,00000 | |
| Gaz oxygène..... | 1,10359 | |
| Gaz azote..... | 0,96913 | |
| Gaz hydrogène..... | 0,07321 | |
| Gaz acide carbonique. | 1,51961 | |
| Gaz ammoniacal.... | 0,59669 | 0,59438 |
| Gaz muriatique..... | 1,278 | |
| Gaz oxide d'azote... | 1,61414 | 1,52092 |
| | 1,36293 | |
| Gaz nitreux..... | 1,0788 | 1,03636 |
| Gaz sulfureux..... | 2,265 | |
| Gaz oxide de carbone. | 0,9569 | 0,96782 |
| Vapeur d'eau..... | 0,6896 | 0,625 |
| Gaz muriat. oxigéné. | 2,470 | 2,468 |

Figura 22 – Tabela de densidades de vapor de Gay-Lussac.

4.2 A Hipótese de 1811 e o Conceito de Molécula

O Conte di Quaregna e di Cerreto, Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro, nasceu em Turim, em 09 de agosto de 1776, e morreu na mesma cidade, em 09 de julho de 1856. Em 1789, Avogadro se graduou em Filosofia e, em 1792, tornou-se bacharel em Jurisprudência. Em 1796, obteve o doutorado em lei Eclesiástica. Seu interesse, no entanto, era em filosofia natural e em 1800, motivado pela invenção da pilha por Alessandro Volta, Avogadro começou a estudar matemática e física.

A primeira pesquisa científica conduzida por Avogadro, juntamente com seu irmão, foi sobre eletricidade em 1803. Após cinco anos de estudo, Avogadro foi nomeado professor auxiliar no Regio Collegio della Provincie di Turino e, posteriormente, em 1809, professor de filosofia positiva no Regio Collegio di Vercelli, cargo que manteve até 1819. Com a criação da Universidade de Turim em 6 de novembro de 1820, Avogadro assumiu a direção da primeira cátedra de Física Matemática na Itália. Mudanças políticas levaram à supressão dessa cadeira em 1821 e Avogadro perdeu o cargo em 1822.

Em 1832, quando as cátedras suspensas foram reinstituídas, o cargo foi primeiramente dado a Cauchy e, em 1834, a Avogadro, que o manteve até 1850.

Seu primeiro trabalho exclusivamente sobre Química foi publicado em 1809. Trata-se de um artigo sobre ácidos e bases. Esse artigo merece destaque, pois nele é possível perceber sua permanente relação com a afinidade química e a grande influência que Berthollet exerceu sobre ele. (CROSLAND, 1970-1980, p. 343-350).

Avogadro é descrito frequentemente como um homem isolado, embora isso não se deva a dificuldades com outros idiomas, pois escrevia bem o francês e compreendia o inglês e o alemão.

Foi membro da Academia das Ciências de Turim, porém seu nome não se encontra na relação de membros estrangeiros da Academia das Ciências de Paris ou na relação dos membros da Royal Society de Londres.

Avogadro publicou sua hipótese no artigo *Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons* no *Journal de Physique, de chimie, d'Histoire Naturelle et des Arts*, de Delaméthérie. (AVOGADRO, 1811).

Avogadro formulou a hipótese de que um determinado volume de um gás qualquer contém sempre o mesmo número de “moléculas integrantes” em 1811. Ele apresentou seu trabalho como uma extensão da lei de Gay-Lussac sobre a combinação de volumes de 1809.

O Senhor Gay-Lussac mostrou em um artigo interessante que os gases sempre se unem em proporções muito simples por volume, e que, quando o resultado da união for um gás, seu volume também está relacionado com os volumes dos seus constituintes de forma simples. Porém, as proporções quantitativas de substâncias em um composto parecem só depender do número relativo de moléculas que se combinam e do número de moléculas compostas que se formam. Deve-se então admitir que relações muito simples também existem entre os volumes de substâncias gasosas e o número de moléculas simples ou compostas que as formam. A primeira hipótese a apresentar-se nessa conexão e mesmo a única admissível é a suposição que o número de moléculas integrantes em qualquer gás é sempre o mesmo para volumes iguais, ou sempre proporcional aos volumes. (AVOGADRO, 1811, p. 58).

Avogadro empregava os termos molécula, “molécula integrante”, “molécula constituinte” e “molécula elementar”. Os historiadores se referem à falta de clareza no uso desses termos. A correspondência conceitual estabelecida por Crosland entre os termos de Avogadro e os termos atuais é de molécula integrante com substância composta, molécula constituinte com substância simples diatômica ou poliatômica e molécula elementar com átomo. (CROSLAND, 1970-1980).⁹⁸ O uso indistinto do termo molécula também é muito comum em seus textos.

⁹⁸ Os termos “parte integrante”, “molécula primitiva integrante”, e “parte constituinte” não são originais de Avogadro e já constavam do Dicionário de Química de Macquer de 1766. Os termos “molécula integrante”, “molécula constituinte” e “molécula elementar” são citados no livro *Systèmes de Connaissances Chimiques*, de Fourcroy, de 1800. No verbete *Agregação*, Macquer define partes constituintes como os princípios que formam os corpos. “Por exemplo, as partes constituintes do sal comum são um ácido e um álcali, que devem ser considerados como os princípios desse sal [...] é evidente que as partes constituintes não podem ser desunidas sem destruir e decompor o sal, de modo que após a desunião, o sal não mais existirá”. Ele define também partes integrantes de um corpo como as menores moléculas ou partículas nas quais este corpo pode ser reduzido sem decomposição. Essas menores moléculas que no exemplo dado ainda seriam de sal são aquelas que Macquer denominou de molécula integrante primitiva. A união de partes integrantes resultaria em agregados, que são a reunião de certo número de partes do mesmo tipo formando um todo, e que se opõem ao que denominamos misto ou compostos. (Macquer, 1777, apud Crosland, M. P. (CROSLAND, 1971, p. 156). Fourcroy indicava que os corpos eram formados pela reunião de um grande número de moléculas integrantes através da força de agregação. Cada uma dessas moléculas podia por sua vez ser formada pela reunião de várias moléculas constituintes que correspondiam aos “princípios”, ou elementos que formam os compostos.

Frequentemente, a hipótese de Avogadro é associada à pesquisa dos pesos atômicos e à teoria atômica, porém Avogadro nunca mencionou o termo átomo em seus trabalhos ou se referiu a suas moléculas como diatômicas ou poliatômicas.

Dalton rejeitou explicitamente a hipótese em favor da sua teoria que alegava o contrário, isto é, que o número de partículas por volume era diferente para gases diferentes, visto que, nesta época, ele já havia formulado a segunda teoria da mistura de gases (1805), na qual se supunha os átomos com tamanhos diferentes.⁹⁹

A hipótese de Avogadro foi refutada na época por dois conjuntos de dados experimentais: reações cujos volumes gasosos obedeciam à proporção 1: 1: 2 como na síntese do óxido nítrico e a densidade incomum de alguns gases como o oxigênio. (FRICKÉ, 1976, p. 277).¹⁰⁰

Para explicar reações do tipo da síntese do óxido nítrico, Avogadro introduziu uma hipótese *ad hoc* de que as moléculas integrantes se dividiam durante a reação em tantas partes quanto o “que é necessário para satisfazer o volume de gás resultante”. (AVOGADRO, 1811, p. 61). Deste modo, a molécula integrante que se forma

[...] se divide em duas ou mais partes ou moléculas integrantes constituídas pela metade, quarta parte etc. [...] do número de moléculas elementares de que era formada a molécula constituinte da primeira substância, combinada com a metade, a quarta parte etc. [...] do número de moléculas constituintes da outra substância que deveria se combinar com a molécula total, ou, o que é a mesma coisa, com um número igual ao número de meias-moléculas, de quartos de molécula, etc. [...], desta segunda substância, de modo que o número de moléculas integrantes do composto se torna o dobro, quádruplo, etc. do que ele deveria ser sem essa divisão. (AVOGADRO, 1811, p. 61).

No caso do óxido de carbono, ele explicou da seguinte forma:

[...] o gás óxido de carbono será formado, de acordo com as experiências do Senhor Gay-Lussac, de partes iguais em volume de gás do carbono e do gás oxigênio, e seu volume será igual à soma dos volumes de seus componentes, por consequência ele será formado de carbono e de oxigênio unidos molécula a molécula, com divisão em dois, tudo em uma perfeita analogia com o gás nítrico. (AVOGADRO, 1811, p. 69).

⁹⁹ Dalton só retornou a primeira teoria da mistura de gases em 1826 e só admitiu a hipótese de volumes iguais-números iguais em 1841, embora haja indícios de que ele usou esta suposição para decidir sobre as fórmulas, como já foi explicado no capítulo **O atomismo de Dalton**.

¹⁰⁰ O fato de ser o oxigênio mais denso que o vapor d'água intrigava os pesquisadores da época, pois se sabia que a água continha oxigênio e hidrogênio.

A suposição de moléculas constituídas por unidades elementares iguais que podiam se dividir, como é possível observar na citação: “Supomos [...] que as moléculas constituintes de qualquer gás simples [...] não são formadas por uma molécula elementar solitária, mas são feitas de certo número destas moléculas unidas por atração para formar uma única”, (CROSLAND, 2007, p. 170) conflitava com a teoria dualística de Berzelius.

O dualismo eletroquímico formulado por Berzelius postulava que cada corpo simples ou composto possui uma polaridade elétrica de intensidade variável de acordo com a natureza do corpo. As fórmulas químicas utilizadas por Berzelius indicavam como os átomos polarizados se mantinham unidos em uma molécula ou composto, através de forças ou cargas de natureza elétrica oposta. Partículas idênticas deveriam se repelir de acordo com os antigos fundamentos newtonianos ou de acordo com fundamentos mais recentes sobre a natureza elétrica dos elementos químicos revelada nos experimentos de eletrólise. O próprio Berzelius tinha uma hipótese mais simples que a de Avogadro: volumes iguais de gases elementares contêm o mesmo número de átomos. Desta forma, somente as substâncias simples que são gases permanentes obedecem a esta lei. Segundo as idéias de Avogadro a formação da água seria representada pela seguinte equação química: (ROCKE, 1984, p. 102).



Dalton não aceitou a lei de Gay-Lussac, nem a hipótese de Avogadro. Dalton sabia que a densidade do vapor d'água era menor que a do oxigênio, a da amônia menor que a do nitrogênio e a densidade do óxido de carbono menor que a do oxigênio. Se volumes iguais de gases diferentes continham o mesmo número de partículas, o óxido de carbono (gás cujas partículas eram formadas por átomos de carbono e átomos de oxigênio), por exemplo, deveria ser mais denso que o oxigênio (gás cujas partículas eram formadas somente por átomos de oxigênio). Como esse não era o caso, ele concluiu que a hipótese era inválida. Ele acreditava que as partículas de um gás composto tinham tamanho maior que as partículas de um gás elementar. De acordo com o que se supunha na época, o vapor d'água deveria ser mais denso que o gás oxigênio. Se o contrário era observado experimentalmente, então volumes iguais de vapor d'água e oxigênio continham diferentes números de partículas. Dalton concluiu que deveria haver menos partículas de vapor d'água que partículas de oxigênio em volumes iguais. No sistema de Dalton, cada átomo estava rodeado por uma esfera de calor, que se

pensava ser do material fluido denominado calórico. Dalton sugeriu que todas as partículas de um mesmo gás possuem o mesmo tamanho, mas diferem em tamanho das partículas de outro gás. Como as esferas de calórico se tocam e as partículas possuem tamanhos diferentes para cada gás, o número de partículas por volume é diferente para cada gás. Sua conclusão é, portanto, frontalmente oposta à hipótese de Avogadro.

Para corroborar sua hipótese, Dalton necessitava dos pesos atômicos, pois através deles e da densidade poderia calcular o diâmetro da esfera de calórico de uma partícula gasosa.

Avogadro, ao contrário, se insere na tradição de Berthollet e seu principal interesse era o de determinar os pesos moleculares para então obter a afinidade pelo calórico de uma substância. Em decorrência da hipótese de Avogadro, os pesos moleculares de dois gases estão na mesma razão que as densidades desses gases. Os pesos moleculares assim obtidos são determinados em relação ao peso da molécula de hidrogênio e não em relação ao átomo de hidrogênio.

De acordo com a hipótese de Avogadro, deduz-se que os pesos relativos das moléculas de dois gases quaisquer estão na mesma relação que as suas densidades nas mesmas condições de temperatura e pressão:

Peso da molécula de A : peso da molécula de B = densidade de A : densidade de B.

Em seu artigo de 1816, denominado *Memoria Sul Calore Specifico Dei Gaz Composti*, Avogadro propôs que o calor específico a volume constante de um gás era proporcional à raiz quadrada do poder atrativo de suas moléculas pelo calórico ($m \alpha$), onde m é o peso molecular e α a afinidade:

$$c = k\sqrt{m\alpha}$$

Deste modo, foi possível obter não só uma escala da verdadeira afinidade pelo calor como apontar um valor numérico para a afinidade. Esse valor era obtido tomando-se o quadrado do calor específico determinado experimentalmente e dividindo-o pela densidade do gás, a qual, pela hipótese de Avogadro, era proporcional ao peso molecular do gás. Avogadro observou que a ordem então obtida para a afinidade pelo calor coincidia com a ordem das substâncias na série eletroquímica.

Mesmo como método para obter pesos moleculares, a hipótese era de limitada aplicação, pois embora permitisse obter pesos moleculares diretamente das densidades, o método se restringia a gases e vapores.

4.3 A Hipótese de 1811 e a Determinação dos Pesos Atômicos

Em 1826, Dumas desenvolveu um novo método para medir diretamente a densidade de vapor e determinar indiretamente o peso molecular relativo de diferentes substâncias no estado gasoso. Seu método, descrito no *Mémoire sur quelques Points de La Théorie atomistique*, é ainda utilizado em análises químicas. Todavia, Dumas não havia feito uma clara distinção entre moléculas e átomos e os resultados não foram muito animadores. Dumas empregou seu método de 1826 a 1832 para determinar as densidades de vários elementos, incluindo o fósforo, o arsênio, o mercúrio e o enxofre. Os pesos atômicos calculados a partir das densidades de vapor variaram da metade do peso atômico aceito para o mercúrio até o quádruplo do peso atômico aceito para o fósforo e com resultados variáveis para o enxofre. (FISHER, 1982, p. 88).¹⁰¹ Gaudin forneceu uma explicação para esses resultados que consistia em considerar o fósforo tetraatômico, o vapor de mercúrio monoatômico e o enxofre hexatômico. (FRICKÉ, 1976, p. 294). Essa explicação, porém, deve ter sido considerada *ad hoc* pelos químicos. (BROOKE, 1995, p. 242).

Em 1828, no *Traité de chimie appliquée aux arts*, Dumas declarou explicitamente sua adesão à hipótese de Avogadro-Ampère e introduziu os termos “molécula química” ou “átomo de um corpo simples” e “molécula física” ou “átomo de um corpo composto”, correspondendo aproximadamente à moderna distinção entre átomos e moléculas, como é possível perceber na definição: “Chamaremos de átomos, os grupos de moléculas químicas que existem isoladas no gás”. (DUMAS, 1828, p. XL).

Átomo de um corpo simples é, portanto, a partícula muito pequena desse corpo que não sofre mais alteração nas reações químicas. O átomo de um corpo composto é só o pequeno grupo formado pela reunião dos átomos simples que o constituem. (DUMAS, 1828, p. XXXIV).

¹⁰¹ As referências para os pesos atômicos eram obtidas através da lei dos calores específicos de Dulong e Petit (1819) e da lei do isomorfismo de Mitscherlich (1819) e por analogias como, por exemplo, entre o amoníaco e a fosfina. (FRICKÉ, 1976, p. 292).

De acordo com Frické, o que Avogadro chamou de molécula, Dumas chamava de átomo. Assim, para Dumas, a água era formada de um átomo de hidrogênio e meio átomo de oxigênio. Na visão de Avogadro, a água era constituída de uma molécula de hidrogênio e meia molécula de oxigênio. (FRICKÉ, 1976, p. 293).

Com relação à síntese do ácido clorídrico no *Traité de chimie appliquée aux arts*, p.XVIII, observe os seguintes dados quantitativos:

1 litro de hidrogênio + 1 litro de cloro → 2 litros de ácido clorídrico que correspondem a:

1000 átomos de hidrogênio + 1000 átomos de cloro → 2000 átomos de gás clorídrico.

Dumas, a partir destes, declarou:

Cada átomo de cloro ao se combinar com um átomo de hidrogênio, só pode produzir um átomo de ácido clorídrico [...] é necessário admitir, portanto, que os átomos de cloro e de hidrogênio se dividem em dois para formar os átomos do ácido clorídrico. Cada átomo deste último é formado, então, por uma metade do átomo de cloro e uma metade do átomo de hidrogênio. (DUMAS, 1828, p. XXXVIII).

A hipótese inicial de Dumas de que a densidade de vapor de um gás poderia fornecer uma medida direta de seu peso atômico relativo foi reprovada. Em 1836, Dumas abandonou a hipótese de Avogadro como um meio de determinar os pesos atômicos e concluiu que, diferentemente dos pesos equivalentes,¹⁰² pesos atômicos não podiam ser simplesmente e precisamente determinados. (FISHER, 1982, p. 88). É interessante observar que, para salvar a situação, Dumas postulou, nessa ocasião, uma distinção entre dois tipos de partículas: aquelas correspondentes às moléculas, que não poderiam ser divididas por meios puramente físicos, e os verdadeiros átomos químicos, que eram as menores unidades que participavam de qualquer reação química. Só era

¹⁰² Em 1814, Wollaston empregou a expressão “peso equivalente” para exibir a proporção em massa com que os elementos se combinam e sugeriu o seu uso no que foi seguido em 1838 por químicos muito influentes como Liebig, Wöhler e Gmelin. Escala Sinóptica de pesos equivalentes. (NYE, 1996, p. 36). O sistema de equivalentes de Leopold Gmelin, muito difundido na Europa, foi construído exclusivamente a partir de relações ponderais, sem qualquer referência às relações volumétricas.

possível determinar o peso relativo, através da densidade de vapor, das primeiras. (KAPOOR, 2007, p. 664).

Outras tentativas para determinar o peso atômico ou o peso molecular também se mostraram anômalas devido a, até então desconhecida, dissociação no estado de vapor de algumas substâncias, como o cloreto de amônio. Até 1850, não havia um modelo teórico consistente para explicar esse fenômeno. As anomalias foram facilmente interpretadas como uma refutação da hipótese.

Como Dumas havia concluído, não era possível obter diretamente os pesos atômicos a partir da hipótese de Avogadro, isto é, pelo método da densidade de vapor e, portanto, a hipótese não era útil ao trabalho químico. Isso pode ser observado na citação seguinte:

O senhor pode aceitar, se lhe agradar, que volumes iguais de todos os gases contêm o mesmo número de algum tipo de grupo molecular ou atômico e ninguém discordará. Até o momento, porém, isso não foi útil para ninguém.
103

De acordo com Rocke, em 1836, Dumas afirmou tão seguramente como sempre o princípio de Avogadro, sugerindo novamente que “átomos químicos” são subunidades de “átomos físicos” em sua famosa frase: “A Química corta os átomos que a Física não pode cortar”. (DUMAS, 1878, p. 287). Ele acrescentou: “Os gases, mesmo os elementares, não contêm em volumes iguais o mesmo número de átomos, pelo menos [não] o mesmo número de átomos químicos.”(DUMAS, 1878, p. 291).¹⁰⁴ Esta afirmativa segue como uma conclusão ao exame das densidades de vapor do fósforo, do arsênio e do enxofre no *Leçons sur la philosophie chimique*. O que não significava negar a hipótese de Avogadro, mas o fato de que a hipótese não estava de acordo com todos os dados empíricos disponíveis.

Outra suposta indicação da rejeição de Dumas à hipótese de Avogadro e de seu crescente cepticismo no início dos anos 1830 foi o seu crescente uso de fórmulas

¹⁰³ Dumas, 1836 citado por Fischer, (1982, p. 88).

¹⁰⁴ Lição de 28 de maio de 1836. Em termos atuais temos: Os gases, mesmo os elementares, não contêm em volumes iguais o mesmo número de moléculas, pelo menos [não] o mesmo número de átomos.

quatro-volumes, isto é, cada átomo ¹⁰⁵ é equivalente a quatro volumes, como, por exemplo, o hidrogênio bicarburetado que, em 1820, tinha a fórmula C_2H_2 e, em torno de 1832, passou a ter a fórmula C_8H_8 . Esta atitude se relacionava com uma tentativa de Dumas de reconciliar as fórmulas-volumes com as fórmulas gravimétricas equivalentes. ¹⁰⁶ Roche conclui que Dumas não refutou a hipótese de Avogadro, apenas não acreditava mais que a *submolecularidade* fosse a mesma para todos os elementos.

A partir de 1840, Dumas examinou o peso atômico de trinta elementos e determinou corretamente o peso atômico do carbono ($C=12 \pm 0,002$), comunicado no artigo escrito com J. S. Stas: *Sur le véritable poids atomique du carbone*. ¹⁰⁷ Berzelius havia determinado o peso atômico do carbono como 12,20 no sistema de $O=16$, o que demonstra seu interesse nos pesos atômicos, pelo menos até 1840. No final dos anos 1850, Dumas considerou a hipótese de Prout de unidade da matéria como veremos no capítulo **As Teorias Concorrentes e os Debates Atômicos**.

Pode-se afirmar, entretanto, que a hipótese não permaneceu desconhecida. Muitos químicos a conheciam seja como hipótese de Avogadro ou como hipótese de Ampère. ¹⁰⁸ A hipótese foi discutida por Laurent, Berzelius, Marc Antoine A. Gaudin (França, 05/04/1804 – 02/08/1880), Alexandre E. Baudrimont (França, 25/02/1806 – 03/03/1880) e outros nos anos vinte, trinta e quarenta do século XIX. Nos anos cinquenta, juntamente com o crescente interesse dos químicos pelos pesos atômicos, foi discutida por Wurtz, Williamson, Odling, Brodie e Kekulé, o que não significa dizer que tenha sido aceita. (FISHER, 1982, p. 85, 87, 213, e 214).

A hipótese de Avogadro ficou restrita quase inteiramente a artigos teóricos, sendo raramente mencionada em livros textos e apenas citada em obras semelhantes por Dumas, em seu *Traité de chimie appliquée aux arts* (1828), por Daubeny em *An introduction to the atomic theory* (1831) e Baudrimont no *Traité de chimie générale et*

¹⁰⁵ Átomo para Dumas é a atual molécula.

¹⁰⁶ Veja no capítulo: **A Construção do Conhecimento na Química**, o exemplo da fórmula do éter do ácido acético.

¹⁰⁷ Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, 11, 1840, 991-1008. (KAPOOR, 2007, p. 665)

¹⁰⁸ Como já foi mencionado, Dalton também formulou uma hipótese semelhante à hipótese de Avogadro, porém a rejeitou. Ampère formulou a mesma hipótese em 1814. Dumas e Prout também formularam a hipótese em 1827 e 1834 respectivamente. (CROSLAND, 2007, p. 170)

expérimentale (1844). De acordo com Fisher, a hipótese foi simplesmente mencionada nas obras citadas acima, e não utilizada para organizar o caos dos pesos atômicos ou com propósito instrutivo, o que contribuiu para a sua interpretação de que a hipótese foi considerada suspeita. (FISHER, 1982, p. 85).

4.4 A Gradual Aceitação da Hipótese de Avogadro

Influenciados pelos conhecimentos já adquiridos na cristalografia, alguns químicos tentaram explicar os fenômenos químicos através do arranjo espacial dos átomos na molécula. A molécula de água era linear e a de amônia era trigonal plana, conforme é possível observar na figura 23. Marc Antoine Augustin Gaudin, seguindo os passos de Häüy e Ampère, supôs o menor grau de submolecularidade de acordo com a hipótese dos volumes iguais-números iguais: os gases elementares e os halogênios eram “diatômicos”, o fósforo era “tetraatômico”, o mercúrio era “monoatômico”, e o enxofre era “hexatômico”. A estabilidade química era determinada pelo grau de simetria nos arranjos atômicos. Este primeiro trabalho, *Recherches sur la Structure Intime des Corps Inorganiques Définis*, foi enviado em 1831 e publicado em 1833 nos *Annales de chimie*.

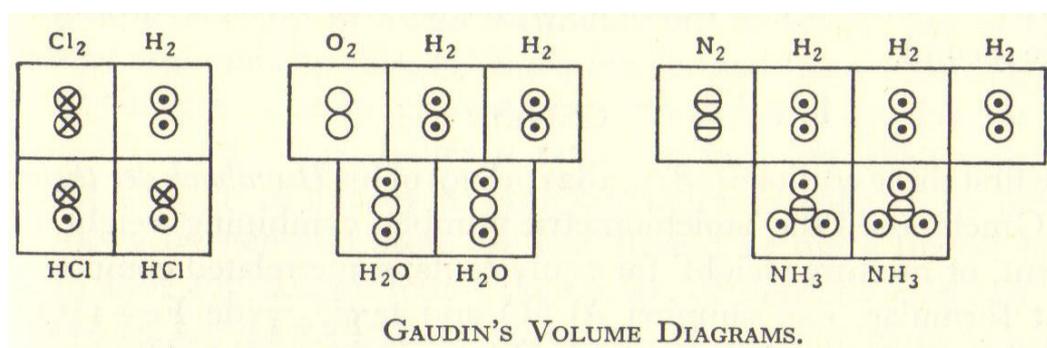


Figura 23 – Diagramas de volumes de Gaudin

Lothar Meyer declarou que “Gaudin fez uma aplicação feliz dos termos monoatômico, diatômico, etc. ao empregá-los para expressar o número de átomos em uma molécula”.¹⁰⁹ Gaudin usou os diagramas de volume com os símbolos de Dalton

¹⁰⁹ Lothar Meyer, citado por Partington, (1964, p. 221).

para representar os átomos e para aplicar a hipótese de Avogadro às relações de volume dos gases que reagem.

Alexandre Édouard Baudrimont, contemporâneo de Gaudin, no artigo de 1833, *Traité de chimie générale et expérimentale*, também aceitou e elaborou a teoria de Avogadro-Ampère, distinguiu entre átomos e moléculas e especulou sobre arranjos atômicos guiado por considerações de simetria e tentou uma interpretação das combinações químicas em termos de rearranjos de átomos.

Baudrimont e Laurent foram os primeiros a estender o campo explicativo da hipótese de Avogadro quando justificaram, em termos de átomos livres, a alta reatividade dos elementos no estado nascente diante da reatividade menor das moléculas na substituição do hidrogênio pelo cloro (1844/1846). A hipótese de moléculas que se dividiam oferece um mecanismo de reação que justifica a presença de átomos livres. Até esse momento, a distinção entre átomos e moléculas dos elementos, feita primeiramente por Gaudin, tinha sido um assunto de simples definição, subordinada inteiramente à hipótese de Avogadro, e não teve uso posterior. Gaudin propôs:

Estabeleceremos, portanto uma distinção bem marcada entre os termos átomo e molécula, e isto com muito mais certeza, pois se até hoje não se chegou às mesmas conclusões que eu, foi unicamente por não se ter estabelecido essa distinção. Um átomo será para nós um pequeno corpo esferóide homogêneo, ou ponto material essencialmente indivisível, enquanto uma molécula será um grupo isolado de átomos, em qualquer número e de qualquer natureza. A fim de evitar as repetições e em vez de dizer: uma molécula composta de 1, de 2, de 3, de 4, de 5, de muitos átomos, etc., faremos o adjetivo monoatômico, diatômico, triatômico, tetratômico, pentatômico, poliatômico, etc. acompanhar o substantivo molécula.

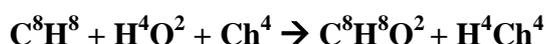
Em outra passagem do mesmo artigo:

Consideremos as combinações de gases. Desde que as partículas estejam mantidas a uma mesma distância, por uma mesma pressão e temperatura, diremos 1, 2, 3 partículas, em vez de 1, 2, 3 volumes e substituiremos mesmo o termo partícula pelo termo molécula, uma vez que aqui, o termo partícula é considerado como contendo vários átomos. (GAUDIN, 1833, p. 116).

Na explicação de Baudrimont e Laurent, as considerações de Avogadro da reação entre hidrogênio e cloro como $\mathbf{HH} + \mathbf{ClCl} = \mathbf{2HCl}$ tiveram, pela primeira vez, uma distinta vantagem explicativa sobre as considerações de Berzelius, como $\mathbf{H} + \mathbf{Cl} = \mathbf{HCl}$. (FISHER, 1982, p. 213).

Laurent, ao tratar hidrocarbonetos com cloro, concluiu que o cloro substituíra o hidrogênio nesses compostos, isto é, ele ocupava o lugar do hidrogênio. Esse fato já havia sido observado por Dumas, que, em 1834, havia enunciado uma lei empírica de substituição que pode ser resumida da seguinte forma: quando uma substância contendo hidrogênio é submetida à desidrogenação pela ação de cloro, bromo ou iodo, para cada volume de hidrogênio que ela perde, ganha um volume igual de cloro, bromo ou iodo e, quando a substância contém água, ela perde o hidrogênio correspondente a essa água sem substituição. (DUMAS, 1834, p. 143)

De acordo com a lei de Dumas, a reação do álcool $C^8H^{12}O^2$ com cloro (Ch):



O cloro removia o átomo de hidrogênio oxigenado sem substituição, mas substituíra, átomo a átomo, os átomos de hidrogênio que estavam combinados com o carbono.

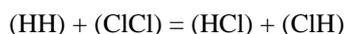
Nessa ocasião, Dumas estava interessado em testar se a sua teoria sobre a constituição do álcool estava correta. Nas suas investigações da ação do cloro sobre o álcool para obter cloral (aldeído), ele havia observado que dez volumes de hidrogênio eram removidos do álcool e substituídos por apenas seis volumes de cloro. Isso não estava de acordo com seus estudos anteriores em que cada volume de hidrogênio era substituído por um volume de cloro. Contudo, essa reação poderia ser explicada se ele supusesse que o hidrogênio associado ao oxigênio se comportava diferentemente do hidrogênio associado ao carbono nos compostos orgânicos.

Laurent não só descreveu a reação de hidrocarbonetos com cloro, como buscou uma interpretação para ela. Ele estendeu suas observações com o objetivo de verificar as propriedades da substância derivada da substituição e compará-las com as propriedades da substância reagente. Concluiu que as propriedades de ambas eram semelhantes. Esse resultado conflitava diretamente com a teoria dualística de Berzelius, pois como o hidrogênio, sendo o elemento mais eletropositivo, poderia ser substituído pelo cloro, um dos elementos mais eletronegativos, sem alterar fortemente as características da substância?

Era impossível pensar a reação como uma simples adição de radicais que a reação inversa de decomposição pudesse restituir.

Posteriormente, em um artigo publicado em 1846, *Recherches sur les combinaisons azotées* nos *Annales de chimie*, Laurent se refere às moléculas de corpos simples como, por exemplo, hidrogênio, cloro, bromo, como sendo diatômicas e propondo um mecanismo de substituição para explicar a reação entre hidrogênio e cloro, como se segue:

A molécula de hidrogênio, de cloro [...] é formada de dois átomos que constituem uma combinação homogênea (HH), (ClCl), (MM), etc. [...] Essas combinações homogêneas colocadas em presença umas das outras podem dar lugar a uma dupla decomposição ou a uma substituição e formar desse modo uma combinação heterogênea:



Admitiremos que cada molécula de corpo simples é ao menos divisível em duas partes que poderemos chamar átomo; essas moléculas só podem se dividir no caso de combinação. Então, cada letra O, H, Cl representa um meio-volume ou meia-molécula ou um átomo.

O átomo de M. Gerhardt representa a menor quantidade de um corpo simples que possa existir em uma combinação. Minha molécula representaria a menor quantidade de um corpo simples que é necessário empregar para operar uma combinação, quantidade que é divisível em dois pelo próprio ato da combinação.

Desse modo, Cl pode entrar numa combinação, mas para isso é necessário empregar Cl² [...].

Essa associação binária dos átomos nos permitiria, talvez, explicar também, até certo ponto, a afinidade que os corpos possuem no estado nascente.

Se colocarmos em contato duas moléculas HH' e BB', a afinidade de B por B' e de H por H' sofrerá talvez por se opor à combinação de B por H e de B' por H'. Mas esses dois corpos, B e H, se não precisam destruir nenhuma afinidade, poderão se combinar mais facilmente. É o que ocorre, por exemplo, se o hidrogênio está no estado nascente, quando se libera do ácido clorídrico [...] que tenderá a reconstruir uma molécula binária, seja com o bromo, seja com outro átomo de hidrogênio.



Um fato que chamou a atenção dos químicos para a hipótese de Avogadro foi a síntese do éter etílico a partir de álcool e iodeto de etila, em 1850. Nesta síntese, Williamson provou por **meios químicos** e não dedutivos, que o éter etílico contém o dobro do número de carbonos do álcool etílico, o que estava de acordo com a série proposta por Gerhardt. A síntese de éteres simétricos e mistos forneceu evidências para a adoção dos pesos moleculares da reforma de Laurent e Gerhardt, levando a consolidação dos pesos atômicos e moleculares sugeridos por Cannizzaro no congresso de 1860.

Em 1857, Clausius parece ter pensado no movimento de moléculas diatômicas e poliatômicas indiferentemente do que ocorria na época. Parece, portanto, desconhecer o longo debate entre os químicos e a hipótese de Avogadro ou de Ampère, como foi muitas vezes citada, ou a hipótese *ad hoc* de Avogadro da existência de “moléculas constituintes” e “moléculas integrantes”. Da teoria de Clausius, foi possível obter a lei de Gay-Lussac da combinação de volumes. Posteriormente, em 1860, Maxwell deduziu a hipótese de Avogadro a partir de uma teoria física independente em *Illustrations of Dynamical Theory of Gases*. (MAXWELL, 1860).

No início de setembro de 1860, cento e quarenta químicos de vários países europeus se reuniram em Karlsruhe para o primeiro congresso científico internacional de Química. A iniciativa do encontro foi de August Kekulé, professor de Química da Universidade de Ghent, e as discussões ficaram em torno das definições dos químicos de átomos, moléculas e equivalentes, em uma tentativa para tornar a notação química coerente e consistente. (NYE, 1983, p. XIII). Alguns químicos concordaram que o sistema de Gerhardt deveria ser a base para a padronização dos pesos atômicos. Recomendou-se formalmente o uso da notação barrada em qualquer tempo que eles empregassem o sistema no qual C=12 e O=16, baseado na fórmula H₂O para a água. (NYE, 1983, p. XIII). Estavam presentes muitos professores e entre eles, dois jovens: Lothar Meyer e Mendeleev. Nos anos seguintes, eles elaborariam separadamente um sistema periódico dos elementos baseado nos pesos atômicos recomendados por Cannizzaro.

No final do congresso, Angelo Pavesi distribuiu a monografia de Cannizzaro, intitulada *Sunto di un corso di filosofia chimica* (1858), na qual ele estabelece claramente a distinção entre átomo e molécula como se segue:

O progresso da ciência, realizado nestes últimos anos, confirmou a hipótese de Avogadro, de Ampère e de Dumas sobre a constituição semelhante das substâncias no estado gasoso, isto é, se simples ou compostas contêm número igual de moléculas, porém, não contêm um número igual de átomos da mesma ou de diversa natureza. (CANNIZZARO, 1858, p. 321).

Cannizzarro não só afirmou a identidade entre o átomo químico e o átomo físico, (NYE, 1993, p. 60) ¹¹⁰ como ofereceu uma definição operacional e, ao mesmo tempo, oportuna de átomo químico a partir do conhecimento adquirido nos últimos cinquenta anos:

As diferentes quantidades de um mesmo elemento contidas em diferentes moléculas são todas múltiplos inteiros de uma e mesma quantidade, que sendo sempre inteira, tem o direito de ser chamada átomo. (CANNIZZARO, 1858, p. 328).

Gaudin, nos anos trinta, já havia insistido que até que se pudesse provar que meias moléculas de hidrogênio e cloro pudessem ser divididas, elas deveriam ser tomadas por átomos, e, como Cannizzarro fez, Gaudin havia usado o calor específico e o isomorfismo como princípios complementares à determinação dos pesos atômicos empregando a hipótese de Avogadro para obter um sistema único de pesos atômicos (BROOKE, 1995, p. 241), uma vez que todos os métodos de determinação de pesos atômicos tinham suas exceções. A lei dos calores específicos de Dulong e Petit não concordava com o valor determinado experimentalmente para o carbono, o que resultou na sua restrição aos metais. A lei do isomorfismo de Mitscherlich apontava, como isomorfos, os compostos com o *radical* amônio e os compostos com o *radical* potássio (FRICKÉ, 1976, p. 292). Com o termo *molécula* na definição acima, “a lei por ele enunciada e denominada lei dos átomos, contém em si a lei das múltiplas proporções e a lei das relações simples entre os volumes”. (CANNIZZARO, 1858, p. 330).

Diferentemente de Avogadro, Cannizzarro foi capaz de determinar o grau de submolecularidade de moléculas poliatômicas. As tabelas de Cannizzarro, expostas na sua monografia, permitem deduzir que os gases oxigênio, hidrogênio e nitrogênio são diatômicos. Ele teve a idéia de listar vários compostos de um dado elemento, determinar seus pesos moleculares por comparação das densidades de vapor, usar a composição gravimétrica destes compostos associada a seus pesos moleculares e então calcular as diversas quantidades do elemento em cada composto. Tabulou estas quantidades e finalmente inferiu o peso atômico do elemento e também o número de átomos do elemento presente em cada composto a partir destas tabelas. Como fica

¹¹⁰ O mesmo argumento é apresentado no Congresso de Karlsruhe, citado por Nye, (1983, p. XIV).

demonstrado na figura 24, a quantidade de hidrogênio presente nos compostos é sempre um múltiplo inteiro de 1.

le varie

quantità dello stesso elemento contenute in diverse molecole son tutte multiple intere di una medesima quantità, la quale, entrando sempre intera, deve a ragione chiamarsi atomo.

Difatto:
[329]

| | | | | | |
|--------------|---------------------------|----------|----|-------------|----------|
| Una molecola | di idrogeno libero | contiene | 2 | di idrogeno | = 2 × 1 |
| » | di acido cloridrico | » | 1 | » | = 1 × 1 |
| » | di acido bromidrico | » | 1 | » | = 1 × 1 |
| » | di acido iodidrico | » | 1 | » | = 1 × 1 |
| » | di acido cianidrico | » | 1 | » | = 1 × 1 |
| » | di acqua | » | 2 | » | = 2 × 1 |
| » | di idrogeno solforato | » | 2 | » | = 2 × 1 |
| » | di acido formico | » | 2 | » | = 2 × 1 |
| » | di ammoniaca | » | 3 | » | = 3 × 1 |
| » | di gas idrogeno fosforato | » | 3 | » | = 3 × 1 |
| » | di acido acetico | » | 4 | » | = 4 × 1 |
| » | di eterene | » | 4 | » | = 4 × 1 |
| » | di alcool | » | 6 | » | = 6 × 1 |
| » | di etere | » | 10 | » | = 10 × 1 |

Figura 24 – Tabela de Cannizzaro para deduzir o peso atômico do hidrogênio

Cannizzaro propôs uma reforma do ensino de Química através da adoção dos pesos atômicos corrigidos por Laurent-Gerhardt e da hipótese de Avogadro. Julius Lothar Meyer (Alemanha, 19/08/1830 – 11/04/1895), químico alemão que havia estudado com Bunsen e Kirchhoff, ficou de tal forma impressionado com a monografia de Cannizzaro que, em 1864, Meyer publicou o primeiro livro de Química organizado dedutivamente: o *Die Modernen Theorien der Chemie*, no qual desenvolveu a teoria química a partir da hipótese de Avogadro.

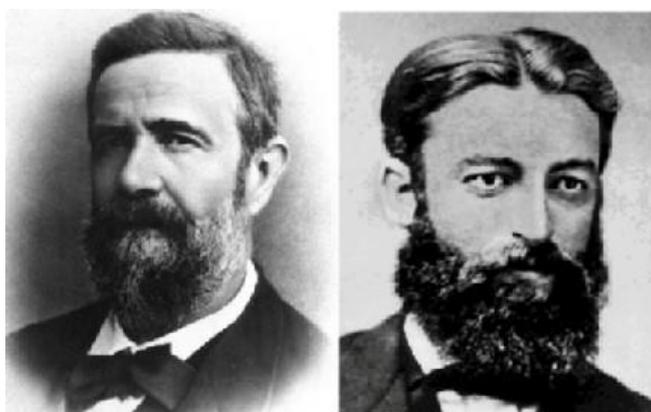


Figura 25 – Stanislao Cannizzaro 1826-1910 e Lothar Meyer 1830-1895

De acordo com Fisher(1982, p. 221), a aparente facilidade com que Meyer removeu as dúvidas e incertezas no seu livro, foi de crucial importância para a eventual aceitação da hipótese pelos professores de química. Esse livro foi traduzido para o inglês e para o francês e teve várias edições em alemão, seis até 1896. A partir da segunda edição (1872), Meyer incorporou seu sistema de classificação periódica dos elementos. Segundo Partington, o livro de Lothar Meyer “é uma declaração extraordinariamente clara dos princípios fundamentais da química, que teve uma grande influência”. (PARTINGTON, 1964, p. 889).

Mesmo assim, os pesos atômicos de Cannizzaro levaram muito tempo para serem adotados. Wurtz adotou o novo sistema em 1863 e Odling, em 1864, baseou a sua tabela periódica neles. Kekulé, em 1865, ainda insistia na não identidade entre átomos físicos e químicos na tradição de Gerhardt. Com toda essa hesitação entre os professores da *nova química*,¹¹¹ outros debates se sucederam na Sociedade Química de Londres em 1869 e no Academia das Ciências de Paris em 1877.

Em 1872, Cannizzaro foi convidado pela Sociedade Química para fazer uma conferência. O tema escolhido foi “*Considerações sobre alguns pontos do ensino teórico de Química*” (CANNIZZARO, 1872) e sua proposta, que incluía a hipótese de Avogadro, era uma reforma dos professores. Ele questionou se realmente era melhor manter a tradição empirista do ensino de química da primeira metade do século, isto é, evitar discutir nas aulas a teoria atômica e molecular por considerá-la perigosa e especulativa e confinar a atenção às leis empíricas da Química. Enfaticamente, concluiu que isto não seria do maior interesse dos estudantes. (FISHER, 1982, p. 219).

4.5 Considerações Sobre o Retardo na Aceitação da Hipótese de Avogadro

A hipótese de Avogadro e sua aparente rejeição inicial é um dos assuntos da História da Química que suscita possibilidades diferentes de interpretação. É quase incompreensível que os contemporâneos de Avogadro tenham ignorado a hipótese por cerca de cinquenta anos. Contudo, sob um olhar mais atento, pode-se arriscar que a

¹¹¹ Expressão usada por Fisher, (1982, p. 222).

aceitação da hipótese em 1811 teria sido muito pouco eficiente para evitar a confusão que se estabeleceu na primeira metade do século XIX.

Frequentemente, a hipótese de Avogadro é associada à pesquisa dos pesos atômicos e à teoria atômica, porém, Avogadro nunca mencionou o termo átomo em seus trabalhos ou se referiu a suas moléculas como diatômicas ou poliatômicas. O próprio Dalton rejeitou a hipótese em favor da sua segunda teoria, que pressupunha o contrário.

São muitos os fatores que contribuíram para que a hipótese fosse negligenciada por um período tão longo e estes podem estar relacionados com os próprios fundamentos da hipótese, com o conhecimento disponível na época, ou ainda com a própria reputação de Avogadro como experimentador.

A hipótese não era verificável diretamente, pois para testá-la era necessário um método independente para determinar os pesos moleculares ou as distâncias intermoleculares no estado gasoso, ou a existência de moléculas poliatômicas.

A sua segunda hipótese, de que as moléculas eram divisíveis, foi considerada *ad hoc* e Avogadro também não fez previsões a este respeito que pudessem ser verificadas experimentalmente. De acordo com Brooke e Fisher, a hipótese foi considerada “suspeita” e não rejeitada pelos químicos da época, pois ela não poderia ser testada.

A influência de Berzelius e da sua teoria dualística é apontada muitas vezes como uma causa determinante para a rejeição, inclusive por Cannizzaro.¹¹² A teoria dualística só foi fortemente questionada por Laurent em 1846 e só morreu em 1848 juntamente com Berzelius.

Outro obstáculo à aceitação da hipótese foi a impossibilidade apontada por Dumas, outro químico muito influente do período, em se obter os pesos atômicos diretamente a partir da hipótese. Em 1857, Sainte-Claire Deville explicou os dados anômalos encontrados por Dumas para as densidades de vapor supondo a espontânea decomposição das substâncias pelo calor (FRICKÉ, 1976, p. 295), ainda assim, mesmo

¹¹² Em *Sunto di un corso di filosofia chimica*, Cannizzaro se expressou da seguinte forma: “Faço uma pausa para explicar as idéias de Berzelius, sob a influência das quais, a hipótese citada parece aos químicos fora de harmonia com os fatos”. (CANNIZZARO, 1858, p. 321-22)

como um método para determinar os pesos moleculares a partir das densidades de vapor, a hipótese era de limitada aplicação, pois o método estava restrito a substâncias voláteis e gasosas.

Um aspecto que deve ser apontado é o fato de Avogadro não ter feito nenhuma distinção entre átomo e molécula. Foi Cannizzaro, em 1858, quem tornou clara essa relação. Avogadro nunca se referiu à molécula integrante de hidrogênio como sendo constituída por duas ou qualquer outro número de moléculas elementares. A divisão da molécula que resultava da reação gasosa era o seu real interesse. Tampouco se referiu a moléculas diatômicas ou poliatômicas; aliás, ele não desenvolveu uma distinção muito clara entre suas moléculas e submoléculas. Consequentemente, a afirmativa comum de que Avogadro acreditava que as moléculas de todos os gases fossem diatômicas não está de acordo com sua proposta, pois pressupõe uma teoria atômica que Avogadro não adotou e um grau de universalidade que ele não desenvolveu teoricamente. (BROOKE, 1995, p. 244).

Além disso, os químicos estavam satisfeitos em explicar as reações químicas por meio da simples adição, e a hipótese de Avogadro pressupunha um mecanismo de reação que incluía a divisão molecular para explicar os volumes resultantes. Segundo Brooke, “as mudanças que ocorreram entre 1840/1850 estavam associadas a um gradual reconhecimento que moléculas elementares ¹¹³ divisíveis eram quimicamente úteis”. (BROOKE, 1995, p. 259).

A idéia de moléculas elementares divisíveis tornou-se interessante, particularmente pelo mecanismo da substituição proposto para algumas reações químicas e, posteriormente, os trabalhos de Clausius e Maxwell contribuíram para a aceitação da hipótese. Contudo, o nascimento de uma *nova Química* capaz de absorver a hipótese de Avogadro iniciou-se a partir do congresso de Karlsruhe.

Na conferência feita em 1872, Cannizzaro propôs reformar o ensino de Química, organizando o seu conteúdo a partir da hipótese de Avogadro. Nesta época, a aversão ao método dedutivo na Química e as questões sobre o papel da hipótese atômica

¹¹³ Moléculas elementares = Moléculas de substâncias simples.

estavam sendo discutidas, como veremos no capítulo **As Teorias Concorrentes e Os Debates Atômicos**.

Foi, portanto, a partir de uma reforma do ensino, que incluía a organização dedutiva dos conceitos dessa disciplina com fins instrutivos, e da ampla divulgação destes conceitos, sobretudo no livro de Lothar Meyer, que a hipótese de Avogadro foi finalmente reconhecida.

De acordo com Brooke, “seria mais verdadeiro dizer que uma reforma na Química tornou possível a aceitação das propostas de Cannizzaro que a aceitação atrasada da hipótese de Avogadro tornou possível um reforma na Química”. (BROOKE, 1995, p. 257).

5 DA TEORIA DUALÍSTICA À TEORIA UNITÁRIA NA QUÍMICA ORGÂNICA

A lógica que inspira as pesquisas traz o encadeamento e a necessidade, por mais hostil que seja a matéria sobre a qual agimos. Trata-se agora – estranha reviravolta filosófica - de uma forma que busca sua matéria. (BACHELARD, 2009).

A estratégia tradicional desenvolvida na Química Inorgânica a partir do século XVIII era isolar, purificar e analisar todos os produtos de reação e então comparar sua composição com aquela das substâncias iniciais. Na Química Orgânica, havia três principais obstáculos a esta estratégia. Primeiro, era frequentemente difícil isolar todos os produtos da reação, não só porque a quantidade de alguns deles era muito pequena, mas também porque a técnica para isolar e purificar a substância ainda não estava disponível. Os outros dois obstáculos surgiram depois que os químicos reconheceram que as substâncias orgânicas diferiam principalmente quanto aos aspectos quantitativos de sua composição, e conseqüentemente a criação de um modelo de bloco de montar de uma reação química exigia informações sobre a proporção dos elementos constituintes do composto orgânico e sobre as massas que se combinam dos compostos puros.

Para remover estes obstáculos, os químicos variavam ou acomodavam as manipulações experimentais e reduziam a complexidade da medida das massas das substâncias reagentes. Buscando averiguar o número de produtos da reação e isolar todos eles, os químicos variavam as proporções das substâncias iniciais ou a temperatura, usavam reagentes previamente secos, o que foi um problema no caso do álcool que normalmente está misturado com um pouco de água, introduziam novos solventes para produtos específicos ou novos reagentes para obter produtos na forma sólida, cristalina que eram fáceis para isolar. Muito provavelmente não tinham sucesso em isolar todos os produtos da reação e, para simplificar suas medidas de massa das substâncias reagentes, os químicos tentaram descobrir um meio para privilegiar a medida da substância inicial mais importante, como, por exemplo, o álcool comum, e do produto mais importante, como por exemplo, o éter sulfúrico.

5.1 Teorias Binárias

5.1.1 A Teoria do Éter¹¹⁴

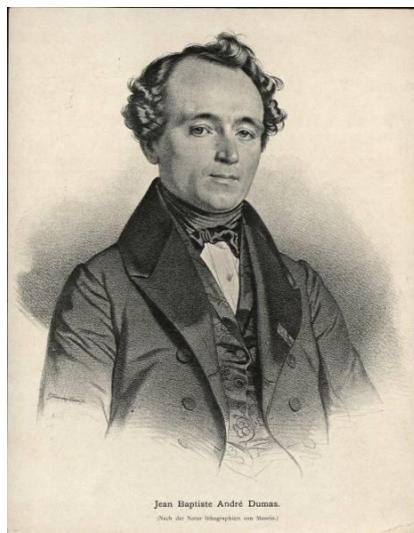


Figura 26 – Jean Baptiste Dumas 1802-1870

Os experimentos que investigavam as reações de álcool e *éteres* não começaram no contexto da pesquisa científica, mas tiveram sua origem no mundo farmacêutico comercial. O éter comum, feito de álcool e ácido sulfúrico, tem uma longa história que remonta ao século XVI ou possivelmente antes. (KLEIN, 2003, p. 87).

O resultado da destilação de uma mistura de álcool e ácido sulfúrico depende significativamente das proporções em peso destas duas substâncias iniciais e da temperatura no começo e durante o processo de destilação.¹¹⁵ Em torno de 1800, químicos franceses e uns poucos químicos germânicos fizeram várias tentativas para reconstruir e explicar as reações envolvidas na produção do éter comum.

Em seu compêndio, em 1797, Fourcroy mencionou que era possível obter *éteres* usando outros ácidos, diferentes do sulfúrico, porém ele afirmou que estes *éteres*

¹¹⁴ *Éter* se refere a éter e também a ésteres, como foi observado no capítulo **A Construção do Conhecimento na Química**.

¹¹⁵ Atualmente se sabe que este tipo de reação pode levar à obtenção do éter comum ou sulfúrico (nome devido à presença do ácido sulfúrico no processo de obtenção) ou de eteno, dependendo do tipo de desidratação que as moléculas do éter sofram. Obter um ou outro produto é função da temperatura e da quantidade relativa dos reagentes.

não eram espécies diferentes, mas variações de um e o mesmo *éter*. (KLEIN, 2003, p. 95).

Dez anos depois, um ex-aluno de Fourcroy resolveu investigar esta questão e repetiu os experimentos, investigando a ação dos seguintes ácidos sobre o álcool: ácido nítrico, ácido muriático, ácido acético, ácido muriático oxidado ¹¹⁶ e, claro, o sulfúrico. Louis Jacques Thenard (França, 04/05/1777 – 20/06/1857) concluiu que existiam realmente diferentes espécies de *éteres*. Thenard estendeu a série de experimentos, em 1809, usando ácidos vegetais e outras substâncias derivadas de plantas e animais. Em 1807, Thenard apresentou seis comunicações sobre seu trabalho com o álcool e os diferentes ácidos e, em 1809, mais três, todos na *Societé d’Arcueil*. Paralelamente, Boullay, um farmacêutico parisiense, também publicou os resultados de experiências semelhantes que confirmavam as conclusões de Thenard.

Thenard questionou se um *éter*, sendo um produto da reação entre o álcool comum e o ácido muriático, era composto de dois “radicais complexos”, correspondentes ao ácido e ao álcool respectivamente ou se a redistribuição dos constituintes ocorria durante o processo de eterificação. Na primeira alternativa, considerava-se o éter como um sal e o álcool como uma base. O fato de o álcool reagir lentamente com o ácido não estava de acordo com as observações das reações entre bases e ácidos fortes. O produto final também não apresentava as propriedades de um sal, portanto, a primeira alternativa foi descartada. Admitiu-se a redistribuição dos constituintes, antes deles reagirem para formar o *éter*. (KAPOOR, 1969, p. 32).

Nesta época, Thenard e também Boullay sugeriram novas explicações sobre a formação dos *éteres* dos diferentes ácidos, o que implicava novas analogias com as reações inorgânicas, em particular com a síntese de sais. Thenard baseou suas afirmativas sobre as diferentes espécies de éter e suas reconstruções das reações na análise quantitativa cuidadosa das substâncias, e também, nas tentativas para medir as quantidades das massas reagentes. Novamente, Thenard não estava só, experimentos semelhantes foram executados em Genebra pelo químico suíço Nicolas-Théodore de Saussure.

¹¹⁶ Acido muriático= HCl , ácido muriático oxidado, posteriormente, cloro.

Deve-se destacar neste período, a introdução de uma abordagem quantitativa sistemática na Química Orgânica. Nas análises quantitativas de álcool e éter, de 1807, Thenard e de Saussure usaram a técnica tradicional da destilação seca e o método da combustão introduzido por Lavoisier e Berthollet. Eles queimavam uma amostra de composto orgânico, previamente pesada, adicionando um determinado volume de oxigênio, transformando o composto orgânico em água e ácido carbônico (atualmente gás carbônico). Após a queima, eles mediam o volume de oxigênio consumido e do ácido carbônico produzido. A proporção da água produzida era determinada indiretamente. A partir destes dados, a porcentagem em peso de carbono, de hidrogênio e de oxigênio contida no composto orgânico podia ser calculada baseada no conhecimento das densidades dos dois gases e da composição quantitativa do ácido carbônico em água.

Como já foi comentado em **A Construção do Conhecimento na Química**, em 1814, de Saussure expressou a composição do álcool e a do éter em termos de gás olefiante (C_2H_2) e água. Este resultado foi confirmado, em 1815, por Gay-Lussac ao aplicar a densidade de vapor do álcool absoluto determinada experimentalmente à composição em volume e às densidades de vapor do gás olefiante e da água em um balanço de massa. O mesmo procedimento foi repetido com o éter, conforme demonstrado no capítulo **A Hipótese de Avogadro e o Conceito de Molécula**.

Tanto o modelo de constituição para o éter e para o álcool de de Saussure quanto o de Gay-Lussac incluíam a hipótese de que o componente gás olefiante era preservado qualitativamente e quantitativamente na reação. Posteriormente, isto reforçou a idéia de que o gás olefiante e a água eram na realidade blocos de montar inteiros do álcool e do éter e que ambos os compostos tinham uma constituição binária. Tais suposições eram subdeterminadas por evidências empíricas e a observação experimental de que carbono era produzido simultaneamente com o éter, de fato, ameaçava ambas as hipóteses.

Em 1807-1808, Thenard e Pierre Boullay já supunham que o álcool e outras substâncias de plantas e animais produziam compostos binários em reações com ácidos e que estes compostos binários eram completamente análogos aos sais. Estes

compostos, estudados pelos dois químicos, eram produtos artificiais. Pierre F. G. Boullay, um boticário, enfatizava que eles eram “verdadeiros produtos da arte”.¹¹⁷ O que estava sendo sugerido, então, era muito diferente, pois o álcool era considerado uma substância derivada de planta que ocorria na natureza. A suposição de que uma substância verdadeiramente *orgânica* tivesse uma constituição binária análoga aos compostos inorgânicos e, além do mais, que o gás olefiante, visto como um produto inorgânico da decomposição do álcool, fosse seu constituinte imediato, nublava a fronteira entre as substâncias orgânicas e inorgânicas.

Berzelius, autoridade inquestionável nas duas primeiras décadas, refutou a hipótese de que as substâncias orgânicas tivessem composição binária inorgânica e a maioria dos químicos compartilhava a sua visão. Somente em 1833, Berzelius e outros líderes químicos reviram sua posição sobre a constituição dos compostos orgânicos. (KLEIN, 2003, p. 115).

Em 1820, um artigo publicado anonimamente nos *Annales de chimie* afirmava que a constituição do éter confirmada pelos experimentos de de Saussure e Gay-Lussac estava errada. É muito provável que Gay-Lussac, editor do periódico juntamente com François J. D. Arago (França, 26/02/1786 – 02/10/1853), fosse o próprio autor do panfleto. Heinrich August Vogel e W. A. Sertürner, dois farmacêuticos germânicos, repetiram o experimento e confirmaram a indicação de que um produto, além do éter comum, se formava na reação do álcool com o ácido sulfúrico.

Esta substância era descrita como um composto consistindo em álcool e ácido sulfúrico para Sertürner, que fez o experimento na proporção de uma parte de álcool para duas partes de ácido sulfúrico. Na interpretação de Vogel, apoiada por Gay-Lussac, que fez o experimento na proporção de uma parte de álcool para uma parte do ácido, formava-se um produto ácido que Gay-Lussac denominou de ácido sulfovínico. Com a descoberta do ácido sulfovínico e do óleo doce de vinho,¹¹⁸ ambos vistos também como produtos da reação, tornou-se evidente que o processo de esterificação não era tão simples que pudesse ser explicado em termos da desidratação do álcool.

¹¹⁷ Boullay, 1807 citado por Klein, (2003, p. 115).

¹¹⁸ Ácido que resulta da ação do ácido sulfúrico sobre o álcool comum na formação do éter etílico, correspondia a $C^4H^8O.2SO^3 + OH$ e o óleo doce de vinho correspondia ao gás olefiante - C^2H^2 (REGNAULT, 1854, p. 191), em fórmulas atuais temos: $C_2H_5O. SO_3H$ e C_2H_4 .

Em 1827, Dumas e Polydore Boullay (filho de Pierre Boullay, França, 1806 – 24/05/1835) retornaram ao problema de explicar o experimento do éter, visto que, a teoria tinha sido rejeitada devido à descoberta do ácido sulfovínico. “As transformações fortemente variadas que o álcool sofre em função do efeito das diferentes quantidades de ácido sulfúrico concentrado é o mais estranho fenômeno da Química Orgânica”. (DUMAS e BOULLAY, 1827).¹¹⁹

Eles confirmaram os resultados de Saussure e Gay-Lussac sobre o álcool e o éter e expressaram a composição do éter em um modelo de constituição binária como 1 volume de gás olefiante : ½ volume de água. No final do artigo de 1827, *Mémoire sur la formation de l'ether sulfurique*, Dumas e Boullay, ao representarem a reação correspondente a formação do éter, ao invés do álcool, mostraram apenas seu constituinte imediato C^2H^2 . (DUMAS e BOULLAY, 1827, p. 299).

Dumas e Boullay foram capazes de manter a teoria do éter, mostrando que o éter e o ácido sulfovínico eram produtos de duas reações diferentes que ocorriam simultaneamente entre o álcool e o ácido sulfúrico e que o “óleo doce de vinho” era um subproduto do ácido sulfovínico.

Dumas publicou dois artigos sobre os éteres, *Mémoire sur la formation de l'ether sulfurique* (1827) e *Mémoire sur les ethers composés* (1828), nos quais o germe de suas idéias posteriores sobre a classificação química dos compostos orgânicos, de acordo com o sistema dualístico, já estão contidas. De acordo com a visão dominante, ele manteve para todos os produtos das reações entre álcool comum e um ácido qualquer o nome *éter*. Havia três tipos de produtos conhecidos que podiam ser formados por este tipo de reação, dependendo do tipo de ácido empregado: o éter sulfúrico quando o ácido empregado era o sulfúrico e, neste grupo, Dumas incluiu o produto da reação entre o álcool e o ácido fosfórico e entre o álcool e o ácido arsênico, outros *éteres* com os hidrácidos e um terceiro grupo quando se usava outros ácidos oxigenados. (DUMAS e BOULLAY, 1828, p. 15).

Esta classificação é apenas uma extensão da classificação feita por Pierre Boullay (o pai) no período de 1807 a 1811. Nesta ocasião, Boullay afirmou que havia

¹¹⁹Trecho em Annales des Mines, 2ª série, III, 112- 116, p. 113. Disponível em www.books.google.com em 15/01/2010.

decomposto o *éter* do ácido muriático, assim como o do ácido acético nos respectivos ácidos e álcool. Estes experimentos também tinham sido realizados por Thenard, cujos resultados não apresentavam ambigüidades. Boullay concluiu que os *éters* do ácido muriático e do ácido acético eram “verdadeiros compostos, a maneira dos sais, nos quais o álcool funcionava como uma base”.¹²⁰ Boullay sugeriu então dividir os *éters* em dois grupos: um contendo o éter produzido com ácido sulfúrico e o éter produzido com ácido fosfórico e o outro contendo os *éters* produzidos com ácido muriático e com ácido acético. No primeiro grupo, o ácido provocava a decomposição do álcool sem integrar a composição do éter e o segundo grupo compreendia os produtos de síntese de álcool e ácido.

Na figura 27, que corresponde a um fragmento do artigo original de 1827 de Dumas e Boullay, é possível verificar sua concordância com de Saussure e Gay-Lussac sobre a constituição do álcool e do éter.

19. *Mémoire sur la formation de l'Éther SULFURIQUE*; par MM. Dumas et Boullay fils. (An. de Ch., t. 36, p. 294.)

Nous avons fait cette analyse par le moyen de l'oxide de cuivre, en opérant sur plus de 1^l. L'alcool bien rectifié avait une densité de 0,1915 à la température de 18°, et il bouillait à 76° c. Il a donné :

| | | | | | |
|------------|--------|---|----------|---|---------|
| Carbone... | 0,5237 | } | calculés | { | 0,5228 |
| Hydrogène. | 0,3231 | | | { | 0,1302 |
| Oxigène... | 0,3441 | | | { | 0,3470. |

Il est donc réellement composé, comme l'a trouvé M. Gay-Lussac, de volumes égaux d'hydrogène bi-carboné et de vapeur d'eau.

L'éther que nous avons analysé avait une densité de 0,713 à la température de 20° c., et il bouillait à 34° c. Il a donné :

| | | | | | |
|------------|--------|---|----------|---|---------|
| Carbone... | 0,6505 | } | calculés | { | 0,6496 |
| Hydrogène. | 0,1385 | | | { | 0,1347 |
| Oxigène... | 0,2124 | | | { | 0,2157, |

ou 2 volumes d'hydrogène bi-carboné et 1 volume de vapeur d'eau, comme l'ont annoncé MM. de Saussure et Gay-Lussac.

Figura 27 – Análise do álcool (etanol) e do éter sulfúrico (etoxi-etano) realizada por Dumas e Boullay, 1827

¹²⁰ Boullay, 1807, citado por Klein, (2003, p. 104).

A distinção entre duas reações simultâneas e independentes, no primeiro período do experimento, oferecia uma solução para a questão colocada em 1820, isto é, de explicar a formação simultânea do ácido sulfovínico juntamente com o éter. Para que esta afirmativa fosse plausível, Dumas e Boullay formularam as duas reações em termos de balanço de massa em um modelo interpretativo da reação, partindo dos reagentes: álcool e ácido sulfúrico por dois caminhos distintos. Em uma das reações era obtido éter e na outra, o ácido sulfovínico e água. O ácido sulfovínico, por sua vez, se transformaria em óleo doce de vinho e em ácido hipossulfúrico. Esta reação pode ser escrita como se segue de acordo com o fragmento do artigo de 1827 de Dumas exposto na figura 28: ¹²¹

Ácido sulfovínico → ácido hipossulfúrico + “óleo doce de vinho” + água



Deve-se observar também na figura 28 que *at* significa átomo, assim **4^{at} água** significa 4 átomos de água.

de l'acide sulfo-vinique serait représentée par la
formule $2 \ddot{\text{S}} + 4 \text{H}^2 \text{C}^2 = \ddot{\text{S}}^2 + 2 \text{H}^3 \text{C}^4 + \text{H}^2\text{O}$,
et dans les sulfo-vinates neutres il y aurait 1^{at.}
de sulfate, 4^{at.} d'hydrogène bi-carboné et 4^{at.}
d'eau.

Figura 28 – Composição do ácido sulfovínico no mesmo artigo de 1827

No artigo seguinte, *Mémoire sur les éthers composés*, Dumas fornece a fórmula para o éter sulfúrico como $\text{H}^{10}\text{C}^8\text{O}$ e expressa a composição binária dos *éthers*: nítrico, acético, ¹²² benzóico e oxálico em função do éter sulfúrico para fórmulas de quatro volumes. Relembrando que, de acordo com Dumas, os tipos de produtos possíveis eram o éter sulfúrico quando o ácido empregado era o sulfúrico, outros *éthers* com hidrácidos e um terceiro grupo quando se usava um ácido oxigenado, excetuando-

¹²¹ Trecho em *Annales des Mines*, 2ª série, III, 112- 116, p. 116. Disponível em www.books.google.com em 15/01/2010.

¹²² O balanço de massa e obtenção da respectiva fórmula para o éter do ácido acético foi demonstrado no capítulo **A Construção do Conhecimento na Química**.

se o ácido fosfórico e o ácido arsênico, temos que, na decomposição dos éteres dos dois primeiros grupos, o hidrogênio bicarburetado realmente se formava, o que fornecia algum suporte empírico para expressar a constituição destes compostos em termos de hidrogênio bicarburetado. Com o terceiro grupo, entretanto, este produto não era observado. De acordo com Thenard, 1824, o terceiro grupo mostrou-se composto de álcool e ácido experimentalmente, e deveria ser colocado como um grupo a parte.¹²³ Suas análises quantitativas por Dumas exibiam um teor de hidrogênio e de oxigênio mais baixos que aquelas de Thenard. Era possível construir um modelo de fórmula de constituição binária com estes dados, contendo como um dos termos o éter sulfúrico e não o álcool. (KLEIN, 2003, p. 137).

Todos os éteres do artigo *Mémoire sur les ethers composés* têm a sua constituição expressa desta forma e, posteriormente, manipulada para C^2H^2 como consta na tabela. Todavia, experimentalmente Dumas não conseguiu isolar o éter sulfúrico nas suas experiências com estes compostos. Esta manipulação de fórmulas no papel é muito comum nos artigos de Dumas e não havia nenhuma restrição a este exercício algébrico, visto que as fórmulas não tinham o significado físico atribuído a elas posteriormente.

Em 1828, Dumas e Polydore Boullay propuseram a primeira tentativa de uma nova classificação alternativa das espécies orgânicas, figura 29. Esta classificação foi baseada na composição e constituição dos compostos orgânicos, isto é, no grupo invisível de seus elementos constituintes. Nesta tabela, eles reuniram todos os compostos que compartilhavam a mesma constituição binária, embora nem todos fossem diretamente compostos de hidrogênio, oxigênio e carbono. O denominador comum dessa nova classe de compostos binários era o gás olefiante ou hidrogênio bicarburetado. As diferenças entre as espécies eram explicadas pela diferenças no segundo constituinte. Dumas e Boullay aumentaram a plausibilidade da analogia implícita entre a constituição dos compostos orgânicos e inorgânicos pela construção de uma analogia mais específica entre a nova classe e uma classe de compostos

¹²³ Na verdade, os éteres compostos eram o que hoje classificamos como ésteres. No exame com hidróxido de potássio formavam o sal de potássio, do ácido correspondente e álcool.

inorgânicos: os sais de amônio. A tabela representa a primeira tentativa de uma classificação química analógica verdadeira.

| NOM DU COMPOSÉ. | BASE. | ACIDE. | EAU. |
|--------------------------|--------------------------------|--|------|
| Hydrochlorate d'ammon. | Az H ³ | 2H Ch | |
| Éther hydrochlorique... | 2H ³ C ¹ | 2H Ch | |
| Hydriodate d'ammoniaq. | Az H ³ | 2H I | |
| Éther hydriodique... | 2H ³ C ¹ | 2H ³ I | |
| Hyponitrite d'ammoniaq. | 2Az H ³ | Äz Az | H H |
| Éther nitrique... | 4H ³ C ¹ | Äz Az | H H |
| Acétate d'ammoniaque.. | 2Az H ³ | H ⁶ C ⁴ O ³ | H H |
| Éther acétique. | 4H ³ C ¹ | H ⁶ C ⁴ O ³ | H H |
| Benzoate d'ammoniaque. | 2Az H ³ | H ¹² C ³⁰ O ³ | H H |
| Ether benzoïque. | 4H ³ C ¹ | H ¹² C ³⁰ O ³ | H H |
| Oxalate d'ammoniaque.. | 2Az H ³ | C ⁴ O ³ | H H |
| Éther oxalique. | 4H ³ C ¹ | C ⁴ O ³ | H H |
| Bi-sulfate d'ammoniaque | 2Az H ³ | 2 S | |
| Acide sulfo-vinique. . . | 4H ³ C ¹ | 2 S | |
| Bi-oxalate d'ammoniaque | 2Az H ³ | 2C ⁴ O ³ | |
| Acide oxalo-vinique.... | 4H ³ C ¹ | 2C ⁴ O ³ | |
| Bi-carbonate d'ammque.. | 2Az H ³ | 4C | H H |
| Sucre de canne. | 4H ³ C ¹ | 4C | H H |
| Sucre de raisin. | 4H ³ C ¹ | 4C | 2H H |
| Éther sulfurique..... | 4H ³ C ¹ | | H H |
| Alcool. | 4H ³ C ¹ | | 2H H |
| Ammoniaque liquide... | Az H ³ | | 2H H |

Figura 29 – Tabela de classificação de Dumas e Boullay de 1828.

Na tabela C^2H^2 e AzH^3 , referem-se aos constituintes compartilhados por todos os compostos da tabela, respectivamente, hidrogênio bicarburetado para um volume e amônia para dois volumes.¹²⁴ Interessante notar que a tabela inclui a substância hipotética ácido oxalovínico que até então não tinha sido isolada experimentalmente, mas que era de possível existência, de acordo com o esquema classificatório. Trata-se,

¹²⁴ Na tabela Az=N (azoto), Ch=Cl (cloro), H³H= H₂O, cada oxigênio pode estar representado por um ponto suspenso.

portanto, de um esquema de manipulação de fórmulas que possibilitava prever novos compostos.

Posteriormente, em 1837, Liebig alegou que a comparação dos compostos de éter, como os sais de amônia, era completamente injustificada, visto que o gás olefiante não exibe propriedades básicas. (PARTINGTON, 1964, p. 351). Nesta época, a constituição dos compostos orgânicos já era considerada certamente binária e Liebig estava apresentando a sua teoria do radical etil.

5.1.2 A Teoria dos Radicais ¹²⁵

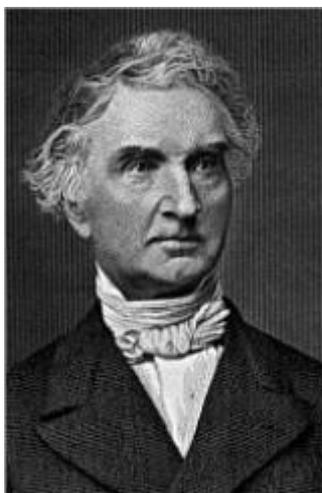


Figura 30 – Justus von Liebig 1803-1873

No final do século XVIII e início do século XIX, os químicos compartilhavam uma crença de que os compostos inorgânicos eram sempre feitos de dois componentes e então tinham uma constituição binária. Enquanto o conceito de composição refere-se aos componentes finais de um composto químico, os quais não podiam mais ser posteriormente decompostos, isto é, o *elemento químico* no sentido de Lavoisier, a noção de constituição expressa a suposição de que os elementos químicos de um composto são agrupados para formar componentes mais complexos, os “constituintes

¹²⁵ Segundo Lavoisier, os ácidos eram compostos binários de um radical com o oxigênio. (IHDE, 1970, p. 184)

imediatos” de um composto e não os últimos. Não importa quando, se um composto químico fosse formado por mais de dois elementos diferentes, os vários elementos se combinariam uns com os outros, de modo que o composto apresentaria apenas dois constituintes imediatos. (KLEIN, 2003, p. 151).

O conceito de constituição binária dos compostos inorgânicos foi baseado no comportamento químico dos sais como um grupo paradigmático dos compostos químicos, porque os sais podiam ser produzidos experimentalmente a partir de um ácido e de uma base e porque eles podiam ser decompostos novamente nestes dois constituintes. O ácido e a base eram considerados blocos de montar do sal, isto é, os constituintes imediatos de um sal, embora ambos pudessem ser decompostos em seus elementos químicos em análises subsequentes. Por exemplo, os químicos acreditavam que o sulfato de cobre não era composto diretamente de enxofre, cobre e oxigênio, mas sim de óxido de cobre e óxido de enxofre.

O conceito de constituição binária dos compostos químicos era significativamente mais antigo do que o conceito de elemento químico de Lavoisier. Ele se desenvolveu no início do século XVIII como parte do sistema conceitual moderno de “composto e reação” que se formou na estrutura de uma prática experimental amplamente relacionada com sais e metais. As tabelas de afinidades do século XVIII, construídas após E. Geoffroy, talvez sejam as representações mais impressionantes do conceito de constituição binária. (KLEIN, 2003, p. 151-52).

Berzelius afirmava claramente que não só os sais, mas todos os compostos inorgânicos eram sempre feitos de dois elementos ou dois constituintes imediatos compostos. O resultado era uma imagem de uma ordem hierárquica de compostos químicos binários. Na concepção de Berzelius, o ácido sulfúrico é um composto de primeira ordem, o sulfato de potássio é de segunda ordem e o alúmen é de terceira ordem.

Nos anos 1830, o conceito de constituição binária foi estendido aos compostos orgânicos. O primeiro passo nesta direção já havia sido dado por Dumas e Boullay com relação ao álcool e aos *éteres* com uma constituição binária análoga aos sais inorgânicos. Nas duas primeiras décadas do século XIX, a maioria dos químicos estava convencida de que a dicotomia entre os compostos orgânicos e inorgânicos também se estendia a sua constituição e conseqüentemente os compostos orgânicos eram formados diretamente dos elementos químicos.

Berzelius, o químico líder nas duas primeiras décadas do século XIX, já tinha pensado na possibilidade de que os compostos orgânicos fossem também compostos binários e sujeitos ao dualismo eletroquímico, o que contemplava a sua idéia de uma maior unidade da natureza. Em 1813, ele escreveu que os átomos orgânicos deviam ser feitos de mais de dois constituintes elementares. Um ano mais tarde, ele se referiu aos compostos orgânicos como contendo sempre oxigênio unido a mais de um elemento não metálico como o carbono ou hidrogênio, o que ocorria sem qualquer arranjo particular dos elementos e, portanto, não havia nem constituição binária, nem dualismo eletroquímico nos compostos orgânicos. Ele escreveu, em 1818, que “todo corpo composto, mesmo com muitos componentes, pode ser dividido em duas partes, uma eletricamente positiva e uma eletricamente negativa” e finalmente concluiu que “na Química Orgânica, o mesmo também deve ser verdade, e todo produto orgânico pode ser considerado eletricamente divisível em oxigênio e um radical composto”. No mesmo artigo, ele negou esta observação ao dizer que “na formação dos átomos do composto orgânico de primeira ordem, três ou mais destes elementos (oxigênio, água, carbono, nitrogênio) são combinados”.¹²⁶

Entre 1832 e 1833, Berzelius aceitou, sem reservas, a constituição binária dos compostos orgânicos. Em 1832, Liebig e Wöhler publicaram o artigo *Untersuchungen über das Radikal der Benzoessäure*¹²⁷ sobre o óleo de amêndoas amargas, destacando a existência do radical benzoíla¹²⁸ - $C^{14}H^{10}O^2$. Berzelius viu no radical um exemplo singular que mostrava que a Química Orgânica e a Química Inorgânica obedeciam às mesmas leis de composição e assim se expressou em uma carta a Liebig e Wöhler: “Os resultados dos estudos sobre o óleo de amêndoas amargas que vocês mostraram são seguramente os mais importantes até aqui obtidos na Química vegetal e prometem lançar uma inesperada luz nesta área da ciência”.¹²⁹

O entusiasmo de Berzelius pode ser explicado pelo significado deste experimento. A substância em questão era um óleo extraído de amêndoas amargas e efetivamente uma substância *natural* extraída de plantas. As experiências posteriores

¹²⁶ Berzelius, 1818 citado por Klein, (2003, p. 155-56).

¹²⁷ *Annalen der Pharmacie* 3: 249-282.

¹²⁸ Atualmente C_7H_5O .

¹²⁹ Berzelius, 1832 citado por Klein, (2003, p. 157).

com esta substância e seus derivados pareciam fornecer uma evidência empírica relativamente clara para a hipótese de que o óleo de amêndoas amargas, seu derivado o ácido benzóico, que também podia ser encontrado nas plantas, e seus derivados *artificiais*, tinham uma constituição binária com o radical orgânico composto benzoíla como um componente orgânico compartilhado.

Berzelius chegou mesmo a propor uma nomenclatura para representar esses radicais: Bz para o benzoíla e E para o etileno. (IHDE, 1970, p. 186-87). Para se estruturar um composto utilizando a teoria dos radicais, era necessário que houvesse pelo menos uma unidade da fórmula empírica do radical na composição deste composto.

O dualismo eletroquímico formulado por Berzelius postulava que cada corpo simples ou composto possui uma polaridade elétrica cuja intensidade varia de acordo com a natureza do corpo. As fórmulas químicas utilizadas por Berzelius indicavam como os átomos polarizados se mantinham unidos em uma molécula ou composto através de forças ou cargas de natureza elétrica. O sal amoniacal (NH_4Cl) tinha, portanto, a seguinte fórmula racional ou explicativa: NH_3 , HCl . (NYE, 1996, p. 42).

A teoria dos radicais ainda se insere no escopo de uma teoria dualística conforme formulada por Berzelius e, com isso, a unidade da teoria eletroquímica estava preservada. Pode-se dizer que a teoria dos radicais foi a forma como a teoria dualística se expressou na Química Orgânica. Para Berzelius, as moléculas orgânicas continham radicais complexos unidos por forças de natureza elétrica enquanto os radicais nas moléculas inorgânicas eram simples.

Em uma série de experimentos, Liebig e Wöhler tinham produzido e identificado um total de seis novos e três já conhecidos produtos de reação do óleo de amêndoas amargas. Exceto por um produto, a benzamida, todos foram interpretados como compostos binários feitos do radical benzoíla com a fórmula $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^2$ e um componente adicional. Baseado na análise quantitativa do óleo e de três dos seus produtos de reação e na transformação dos resultados analíticos em fórmulas químicas foi proposta a fórmula para o óleo de amêndoas amargas denominado então de hidrogênio de benzoíla com fórmula $(14\text{C} + 10\text{H} + 2\text{O}) + 2\text{H}$, porém, o radical benzoíla era apenas uma entidade hipotética. O estudo das reações só permitia concluir, com

alguma probabilidade, que havia um bloco orgânico estável em todos os derivados do óleo de amêndoas.

O conceito de radicais, como formulado nos anos oitocentos e trinta, apresentava uma série de características interessantes epistemologicamente. Pensava-se que os radicais desempenhavam o mesmo papel que os elementos nos compostos orgânicos e, portanto, deviam ser manipuláveis em laboratório como os elementos. Radicais eram substâncias que, em princípio, poderiam ser isoladas, exatamente como os elementos eram isolados a partir dos compostos inorgânicos. Na prática, isso se mostrou impossível e os radicais eram *descobertos* simplesmente pela manipulação de fórmulas no papel. Como Liebig declarou, em 1838, os radicais são corpos compostos que “desempenham o papel dos elementos”,¹³⁰ isto é, para Liebig, o conhecimento sobre tais constituintes compostos serviam como critério para sua posterior classificação.

Nesta época, Liebig formulou a seguinte definição de radical orgânico:

- É um constituinte invariante de uma série de compostos.
- Pode ser substituído nestes compostos por outra substância simples (elementos).
- Nos seus compostos com substâncias simples, a substância simples pode ser separada ou substituída pelos equivalentes de outra substância simples.

No mínimo, duas destas condições devem ser preenchidas antes que um complexo atômico possa ser chamado de radical. (PARTINGTON, 1964, p. 351).

A utilização dos radicais permitiu a formulação de várias substâncias orgânicas e facilitou a nomenclatura, porém, as fórmulas dos radicais variavam de pesquisador para pesquisador, pois o peso atômico adotado por cada um deles para um mesmo elemento era diferente. Não era possível, portanto, uma generalização dos radicais obtidos. Pensava-se que a constituição de um composto pudesse ser inferida a partir da reação química. Deste modo, os radicais já existiam no composto e eram liberados durante a reação, o que conflitava com o fato de que os radicais, na sua maioria, não pudessem ser isolados.(BROOKE, 1975, p. 412). De acordo com esta idéia, uma

¹³⁰ Liebig, 1838 citado por Klein, (2003, p. 157).

pluralidade de fórmulas para um mesmo composto se tornava possível, como objetou Gerhardt para o sulfato de bário, que poderia ser $\text{BaO} + \text{SO}_3$ ou $\text{BaO}_2 + \text{SO}_2$ ou ainda $\text{BaS} + 2\text{O}_2$, uma vez que todos esses radicais podiam ser isolados. (BROOKE, 1975, p. 423).

É possível observar o que foi exposto nas tabelas 1, 2 e 3. Na tabela 1, usou-se as fórmulas atuais dos compostos, porém fez-se a correspondência para fórmulas de constituição binária e a nomenclatura da época. Na tabela 2, estão listados os pesos atômicos ou equivalentes adotados para o carbono, hidrogênio e oxigênio de acordo com Berzelius, Liebig e Dumas. Na tabela 3, também se usou as fórmulas atuais dos compostos e fez-se a correspondência em fórmulas de constituição binária para os derivados do álcool, considerando os radicais adotados por Liebig, Dumas e Berzelius. Estas tabelas foram reproduzidas do livro *The Development of Modern Chemistry*. (IHDE, 1970, p. 186 e 191).

Tabela 1

| | |
|-----------------|--|
| Etileno | C_2H_4 |
| Álcool | $\text{C}_2\text{H}_4, \text{H}_2\text{O}$ |
| Éter sulfúrico | $2 \text{C}_2\text{H}_4, \text{H}_2\text{O}$ |
| Éter clorídrico | $\text{C}_2\text{H}_4, \text{HCl}$ |
| Éter nítrico | $\text{C}_2\text{H}_4, \text{HNO}_2$ |
| Éter acético | $\text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ |
| Éter iodídrico | $\text{C}_2\text{H}_4, \text{HI}$ |

Tabela 2

| | H | C | O |
|-----------|---|----|----|
| Berzelius | 1 | 12 | 16 |
| Liebig | 1 | 6 | 8 |
| Dumas | 1 | 6 | 16 |

Tabela 3

| Nome atual | Fórmula atual | Radicais ¹³¹ | | |
|------------------|---|---|--|--|
| | | Etileno - C ₂ H ₄ Dumas | Etil - C ₂ H ₅ Berzelius e Liebig | Acetil - C ₂ H ₃ Liebig |
| Álcool etílico | C ₂ H ₅ OH | C ₂ H ₄ . H ₂ O | C ₂ H ₅ O . H | C ₂ H ₃ O . 3H |
| Éter etílico | (C ₂ H ₅) ₂ O | 2C ₂ H ₄ . H ₂ O | [C ₄ H ₁₀ O . H ₂ O] | [C ₄ H ₆ O . 6H] |
| Cloreto de etila | C ₂ H ₅ Cl | C ₂ H ₄ . HCl | C ₂ H ₅ . Cl | C ₂ H ₃ Cl . 2H |

Como o conceito de radical se originou diretamente do princípio de constituição binária, ele estava intimamente relacionado com o estudo das reações químicas, isto é, a manipulação macroscópica de substâncias e não com o estudo do mundo microscópico. O conceito de radical era um meio de representar a composição em proporções químicas, e, portanto, não estava vinculado a qualquer tipo de atomismo.

Houve outras teorias que propunham expressar a constituição do composto orgânico em função de um radical, como a teoria do radical etil de 1834, normalmente atribuída a Liebig, embora Kane a tenha formulado em 1833, que também se insere nesta mesma abordagem de constituição binária. Liebig e Dumas, ao apresentarem o artigo de 1837, na Academia das Ciências de Paris, defenderam a constituição binária e afirmaram: “Na Química Mineral os radicais são simples, na Química Orgânica, eles são compostos. Esta é toda a diferença”. (DUMAS e LIEBIG, 1837).

Houve, portanto, duas tentativas principais para classificar os compostos orgânicos nos anos 1830: a teoria do éter de Dumas e a teoria do radical de Liebig. Ambas tinham limitações e desvantagens e ambas são mais importantes pelas questões que suscitaram do que pelo seu próprio significado. Ambas se baseavam na “técnica” de

¹³¹ Modernamente o radical acetil corresponde a C₂H₃O.

reduzir moléculas complexas a unidades simples manipulando as fórmulas, com o pressuposto que estas unidades deveriam ser seguidas por toda uma série de compostos relacionados para demonstrar suas interconexões. As teorias diferiam, no entanto, nas unidades empregadas.

5.1.3 A Teoria das Substituições

Dumas introduziu o conceito de substituição em 1834. Durante suas investigações sobre os hidrocarbonetos isômeros e as séries derivadas de radicais complexos, foi desenvolvendo uma nova abordagem para a classificação dos compostos orgânicos. Na teoria das substituições, a composição elementar dos radicais complexos passava por uma série de transformações, ao contrário das outras teorias, nas quais gás olefiante, amida, metileno, e cetona persistiam identicamente através de todas as transformações. Na teoria da substituição, os componentes de um radical complexo podiam ser substituídos por seus equivalentes.

Kapoor (1969, p. 52) aponta três origens para a teoria das substituições de Dumas. A primeira refere-se ao trabalho de Dumas com a terebentina, durante o qual ele observou a substituição de hidrogênio por cloro, de acordo com o artigo de 1834: “Sei a partir das minhas experiências, que relatam a ação do cloro sobre o óleo de terebentina, que cada volume de hidrogênio removido foi substituído por um volume igual de cloro”. (DUMAS, 1834, p. 140). De acordo com Kapoor, esta observação está longe de ser o principal fator na formulação da teoria, pois, quando o cloro agia sobre esta essência, ocorria uma adição de ácido clorídrico, sem que qualquer produto de substituição que envolvesse a substituição de átomos de hidrogênio por átomos de cloro fosse mencionado. O produto da adição era a cânfora de terebentina. A segunda refere-se ao conhecimento dos experimentos de Gay-Lussac com cera por Dumas, nos quais um volume de hidrogênio era substituído por um volume equivalente de cloro. (DUMAS, 1834, p. 140).

A terceira refere-se à observação de mau cheiro exalado durante a combustão de cera de velas brancas, que também é sugerida como a origem da idéia de que cloro substitui hidrogênio nas substâncias orgânicas.

A referência à origem da teoria das substituições está muito clara no seu artigo de 1834, *Recherches de chimie Organique*. Originalmente, a teoria foi introduzida como

uma hipótese auxiliar, a fim de confirmar sua teoria do éter. Entre as hipóteses, que relacionavam a teoria do éter com os experimentos, figurava a teoria das substituições. Nesta teoria, Dumas supunha que o álcool era composto de gás olefiante e água, conseqüentemente o hidrogênio estava presente no álcool de duas formas distintas, no gás olefiante - C^2H^2 e na água e, portanto, era possível projetar um experimento no qual isto ficasse demonstrado. A ação dos halogênios sobre o álcool foi estudada com esta intenção. Quatro produtos foram obtidos nestes experimentos: cloral, clorofórmio, iodofórmio e bromofórmio. Para compreender o mecanismo de formação destas substâncias, de acordo com a hipótese que estava sendo testada, tornava-se necessário supor uma hipótese equivalente àquela da teoria das substituições. A diferença entre o cloral e os outros três produtos se deve ao fato de que estes eram obtidos por ação do halogeneto de cal sobre o álcool e o cloral por ação direta do cloro sobre o álcool. Na formação do cloral, dez volumes de hidrogênio eram retirados do álcool, mas só eram substituídos por seis volumes de cloro, o que para Dumas parecia confirmar a hipótese inicial de que o hidrogênio estava presente no álcool de duas formas distintas.

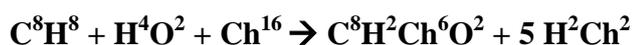
A reação do cloro sobre o álcool produzia um líquido oleoso, incolor, neutro e de odor penetrante. Primeiramente a substância era analisada pela medida de dióxido de carbono e água produzidos em uma reação de oxidação. Seguia-se com outra amostra a reação de decomposição com cal e a conversão dos produtos em cloreto de prata, que também era medido. O teor em massa de carbono, de hidrogênio, de oxigênio e de cloro era obtido a partir das quantidades medidas nas reações químicas anteriores. Media-se a densidade de vapor do composto diretamente. Os cálculos teóricos envolviam a elaboração da fórmula do composto e da densidade de vapor teórica a partir da fórmula elaborada, a fim de confrontá-la, então, com a densidade de vapor medida experimentalmente. Dumas, no artigo de 1834, forneceu a fórmula $C^8H^2Cl^6O^2$ para o cloral. O procedimento descrito para a determinação da fórmula do cloral é o procedimento adotado rotineiramente para a determinação das fórmulas, com exceção, da reação específica para a determinação do cloro. Posteriormente, a fórmula é manipulada para expressar a constituição do composto em uma fórmula binária.

Considerando a fórmula do álcool para um volume como $C^2H^2 + 1/2 H^2O$, para quatro volumes, teremos $C^8H^8 + H^4O^2$, confirma-se então a observação de Dumas sobre a substituição de 10 volumes de hidrogênio por 6 volumes de cloro quando se compara a fórmula do álcool com a do cloral.

Dumas explicou a reação em questão supondo as seguintes hipóteses: a substituição do hidrogênio pelo cloro, o papel dual do hidrogênio (confirmado), a eliminação do hidrogênio após decomposição da água com formação de ácido clorídrico, a combinação do oxigênio da água com o gás olefiante. (KAPOOR, 1969, p. 56).

Quando uma substância contendo hidrogênio é submetida à desidrogenação pela ação de cloro, bromo ou iodo, para cada volume de hidrogênio que ela perde, ela ganha um volume igual de cloro, bromo ou iodo e, quando a substância contém água, ela perde o hidrogênio correspondente a essa água sem substituição. (DUMAS, 1834, p. 141).

Para Dumas, a obtenção do cloral confirmava a constituição binária do álcool em termos de gás olefiante e água, pois os hidrogênios da água eram apenas eliminados e não substituídos pelo cloro, enquanto os hidrogênios perdidos pelo gás olefiante o eram na proporção de 1 volume : 1 volume conforme na sua experiência com a terebentina e na experiência com a cera por Gay-Lussac.



Os hidrogênios perdidos pelo carbono eram substituídos por cloro, contrariamente, os eliminados pela água não o eram. Dumas interpretou a reação do cloro com o álcool com produção de cloral em termos da teoria do éter, considerando-a como confirmada e, portanto, sua teoria das substituições era uma extensão da sua primeira teoria. De acordo com Fisher, Dumas foi claramente guiado pela concepção de um radical de hidrocarboneto se combinando com o cloro eletronegativo, em vez da substituição ocorrendo dentro do radical. (FISHER, 1973a, p. 114).

A mesma concepção foi aplicada às reações de substituição do naftaleno com cloro, que foram investigadas por Laurent. Dumas ao descrever este fenômeno pela primeira vez em 1832 assim se referiu: “Cloro combina-se com naftaleno ou com algum produto decorrente da sua decomposição com menos hidrogênio?” (DUMAS, 1832, p. 185-86).

Dumas (1834, p. 143) considerou a oxidação como uma substituição. Na transformação do álcool em ácido acético, ele concluiu que cada átomo de hidrogênio eliminado era substituído por meio átomo de oxigênio como se pode observar em: “É o que ocorre na acetificação: fazendo o oxigênio agir sobre o hidrogênio carburetado, de modo que quatro volumes de hidrogênio lhe seja retirado, estes devem ser substituídos

por dois volumes de oxigênio. Assim, o álcool se converte em ácido acético”. (DUMAS, 1834, p. 144). Como se pode observar na figura 31. O hidrogênio, cloro, bromo e iodo eram equivalentes enquanto que o oxigênio tinha o dobro do valor de substituição daquelas espécies.

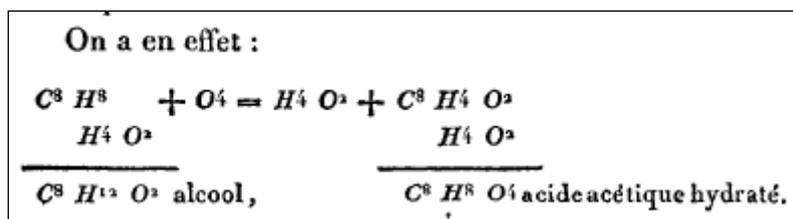


Figura 31 – Fragmento do artigo de 1834 sobre a oxidação do álcool pela substituição dos hidrogênios do radical olefiante por oxigênio.

Durante os anos 1840, a comunidade européia foi abandonando o conceito de constituição binária ao mesmo tempo em que o conceito de substituição tornou-se uma marca da química experimental. O conceito e prática da substituição não foram consequência de um programa de pesquisa atomístico e curiosamente o aspecto mais importante do estudo do cloral para Dumas, isto é, a constituição binária do álcool, não se mostrou verdadeiro posteriormente, enquanto o mecanismo de substituição de hidrogênios por halogênios nas reações dos compostos orgânicos é um mecanismo provado atualmente.

5.2 Teorias Unitárias

5.2.1 A Teoria do Núcleo



Figura 32 – Auguste Laurent 1807-1853

No artigo de 1832, Laurent tratou da reação do cloro com o naftaleno. Entre 1835 e 1840, Laurent repetidamente empregou a idéia, presente no seu artigo de 1835, de que hidrocarbonetos eram “radicais fundamentais”, dos quais vários “radicais derivados” poderiam ser obtidos por reações de substituição. Estes radicais derivados ainda apresentavam essencialmente as mesmas propriedades do radical fundamental, a partir dos quais eles haviam sido preparados.

Em 1836, Laurent, assistente de Dumas, multiplicou as experiências do mesmo gênero e afirmou que o cloro substitui no **sentido exato**, isto é, não só ocupa o lugar – aspecto físico, como desempenha o mesmo papel do hidrogênio que ele substitui – aspecto químico.

Desta maneira, Laurent questionou a teoria eletroquímica ao atribuir ao cloro, um dos elementos mais negativos, o mesmo comportamento do hidrogênio, o elemento mais positivo. Laurent ofereceu, em seu lugar, uma interpretação geométrica da constituição química.

A teoria do núcleo de Laurent para hidrocarbonetos mantinha que os compostos possuem um núcleo fundamental, dentro do qual as substituições podiam ocorrer. O núcleo era representado por um hexaedro com oito vértices ocupados por oito

átomos de carbono e 12 átomos de hidrogênio colocados no centro das doze arestas (C_8H_{12}), figura 33.

O raciocínio de Laurent estava apoiado nos seus conhecimentos de cristalografia mineral e isomorfismo no que diz respeito ao arranjo espacial de átomos e moléculas: um composto não é simplesmente uma justaposição, é um bloco único elaborado por substituições progressivas a partir de uma estrutura fundamental.

Seu conhecimento de cristalografia mineral e isomorfismo químico seguiam a tradição de René-Just Haüy e Eilhardt Mitscherlich, respectivamente. Em torno de 1820, Mitscherlich havia observado que os fosfatos e arseniados de um mesmo metal possuíam a mesma forma cristalina. Ele estendeu suas observações a outros sais minerais e chegou finalmente à seguinte conclusão: o mesmo número de átomos elementares combinados do mesmo modo produz a mesma forma cristalina e essa forma é independente da natureza química dos átomos. Ela é determinada apenas pelo número de átomos e pelo seu arranjo. De acordo com a lei do isomorfismo, é possível substituir, em pensamento, um fósforo pelo arsênio no fosfato sem que o edifício molecular seja modificado. Laurent aplicou este princípio às reações de substituição na sua teoria do núcleo.

Quando um hidrogênio do núcleo C_8H_{12} era substituído por um átomo de cloro, obtinha-se o $C_8H_{11}Cl$, um núcleo ou radical derivado. O “núcleo fundamental” e o “núcleo derivado” poderiam ainda reagir por adição para formar, respectivamente, outros compostos como o $C_8H_{12}O$ (obtido pela adição de O a C_8H_{12}) ou $C_8H_{11}Cl_3$ (obtido pela adição de $2 Cl$ a $C_8H_{11}Cl$). Doze hidrogênios e oito carbonos estão representados pelas esferas escuras. A adição pode ocorrer nas duas menores faces do prisma retangular, enquanto a substituição ocorre nas esferas escuras que não ocupam os vértices, como pode ser visto na figura 33.

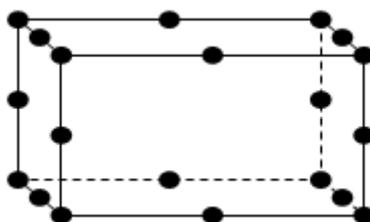


Figura 33 – Núcleo fundamental de Laurent

Esta nova representação traz implicitamente uma mudança no centro de interesse da Química: a molécula e não mais o átomo é a unidade fundamental nos estudos das reações químicas. O átomo representa a menor quantidade de um corpo simples que pode entrar em uma combinação e a molécula representa a menor quantidade de um corpo simples que pode ser empregada para efetuar uma reação química.

O conceito de um núcleo persistente era bastante interessante nessa época para explicar as reações do naftaleno. Este hidrocarboneto reage tanto por adição, que afeta muito suas propriedades, quanto por substituição, que não as afeta. Este comportamento era coerente com o postulado de um núcleo fundamental cuja estrutura se mantinha intacta durante as substituições. Laurent não identificava seu núcleo com a real constituição da molécula, postulando estruturas pré-formadas para explicar as reações, visto que as estruturas não podiam ser inferidas das reações. “Não nos devemos ocupar com o arranjo real dos átomos, apenas nos certificarmos se o arranjo é ou não o mesmo para este ou aquele corpo”.¹³²

Uma vez que essas estruturas eram postuladas, elas podiam ser representadas por hidrocarbonetos que tivessem sido realmente isolados de modo a minimizar seu caráter hipotético. Obviamente, por suas três dimensões, esses núcleos transcendiam a experiência. A justificativa de Laurent para seu modelo era que, com ele, era possível explicar as diferenças entre as reações de substituição, adição e subtração. As adições ocorreriam nas superfícies do prisma. As substituições ocorreriam a partir da remoção de átomos de hidrogênio pertencentes ao núcleo. Era fácil, então, compreender porque o cloro adicionado podia ser eliminado com hidróxido de potássio e o cloro que substituiu o hidrogênio não, pois este último se tinha tornado parte da estrutura, e resistia à deformação. Embora Laurent não fosse sempre consistente em defender posições protetoras em uma molécula, foi a sua crença em estruturas que lhe permitiu repetir insistentemente que o arranjo dos átomos era tão decisivo quanto determinante para sua natureza elétrica. (BROOKE, 1975, p. 417). Suas fórmulas não tinham a pretensão de expressar a constituição real de um composto. Fórmulas análogas significavam constituições análogas. Laurent empregou uma analogia material para explicar reações e

¹³² Laurent, 1855 citado por Brooke (1975, p. 419).

fazer previsões. Como resultado do seu trabalho, os químicos começaram a aceitar gradualmente uma teoria unitária, em oposição à teoria dualística de Berzelius. Ele classificou todos os compostos orgânicos baseado nos núcleos fundamentais e nos núcleos derivados obtidos a partir dos fundamentais.

Dumas, em 1838, investigou a síntese do ácido tricloroacético e estudou suas reações e derivados. Concluiu que o cloro podia desempenhar o papel do hidrogênio e sugeriu que o seu trabalho fornecia evidências contra a teoria dualística. (IHDE, 1970, p. 196). Nessa ocasião, Dumas assumiu para si todo o mérito da teoria das substituições, ignorando inclusive a contribuição de Laurent, embora Dumas tenha sido guiado pela concepção de um radical de hidrocarboneto se combinando com um cloro eletronegativo, em vez de uma substituição ocorrendo no radical.

Para Dumas a questão “cloro se combina com naftaleno?” devia ser posta da seguinte forma: “cloro eletronegativo se combina com um radical de hidrocarboneto?”, em vez da idéia de uma substituição ocorrendo no radical. Em 1832, Dumas, assim se expressou: “cloro combina com naftaleno ou com um produto da decomposição deste com menos hidrogênio?”.¹³³

A mudança mais crucial nas idéias de Laurent se sustenta na sua percepção de que a posição dos átomos na molécula é um determinante mais importante das propriedades de um composto do que a natureza química dos átomos em si, como por exemplo, quando se expressou, em 1836, sobre a posição do oxigênio: “este fora do núcleo acidificava o composto, porém, quando situado no núcleo, era neutro”. Na teoria eletroquímica, o papel desempenhado por cada elemento era rigidamente definido pela sua natureza elétrica. Na teoria de Laurent, este papel podia ser ligeiramente modificado pela natureza dos átomos ao redor, o que poderia explicar o fenômeno da isomeria. Laurent, em 1836, se expressou da seguinte forma sobre esta questão: “A acidez não depende de modo algum da razão de carbono ou hidrogênio em relação ao oxigênio, mas da posição do oxigênio”.¹³⁴

Em 1837, Laurent ainda se referia à sua teoria como uma teoria dos radicais e concedeu créditos a Dumas. A classificação de Dumas e a de Laurent diferem quanto ao

¹³³ Dumas, 1832 citado por Fisher (1973a, p. 114).

¹³⁴ Laurent, 1836 citado por Fisher (1973a, p. 116).

seguinte aspecto: o grande número de radicais na teoria das substituições (Dumas) contra a união de todos os derivados por substituição de um hidrocarboneto na teoria do núcleo (Laurent).

Laurent frequentou a École de Mines, conseqüentemente, foi mais treinado em Química Inorgânica do que Orgânica, assim como recebeu maior apoio teórico da cristalografia do que outros químicos contemporâneos. De acordo com Fisher (1973a, p. 118), Laurent recorreu à cristalografia como um meio de descobrir o arranjo real dos átomos em uma molécula, seguindo a tradição de Haüy, Ampère, Gaudin e Baudrimont, porém, sua correlação entre estrutura do cristal e estrutura química embora forte, era difícil de elaborar em termos práticos. Para Laurent, a meta da Química ideal era a classificação que revelaria a conexão entre a constituição das moléculas e suas propriedades químicas.

No artigo de 1844, Laurent considerou três radicais na sua classificação:

- O naftaleno: $C_{40}H_{16}$, para $C=6$. Em fórmula de dois volumes temos: $C_{20}H_8$, 28 equivalentes.¹³⁵
- O benzeno: $C_{24}H_{12}$, para $C=6$. Em fórmula de dois volumes temos: $C_{12}H_6$, 18 equivalentes.¹³⁶
- O etileno C_8H_8 , para $C=6$. Em fórmula de dois volumes temos: C_4H_4 , 8 equivalentes.¹³⁷

Laurent, no *Classification Chimique*, estabeleceu o princípio da mútua geração, isto é, se uma reação fosse reversível, era possível assegurar que o reagente e o produto realmente pertenciam à mesma taxonomia “natural”. Segundo Laurent, na ausência desta evidência, adotava-se o seguinte critério: “Se um ou mais compostos são convertidos no mesmo corpo sem perda de carbono, então, pode-se concluir, com certeza virtual, que todos estes compostos pertencem a uma série simples”.¹³⁸

¹³⁵ $C_{10}H_8$, com $C=12$.

¹³⁶ C_6H_6 , com $C=12$.

¹³⁷ C_2H_4 , com $C=12$.

¹³⁸ Laurent, 1844 citado por Fisher (1973a, p. 121). O importante é a manutenção do número total de átomos de carbono no núcleo.

Na sua tabela de classificação de 1844, percebe-se que seu arranjo é dualístico, com os núcleos fundamentais na horizontal e os diferentes componentes (espécies), que fora do núcleo são responsáveis pelas propriedades imediatas dos compostos, na vertical. Eles são divididos em vários grupos dependendo do número de átomos fora do núcleo, mas não de sua natureza. Isto não significa qualquer divisão dentro da molécula. Laurent assim se expressou:

Uso meu próprio sistema de fórmulas, o qual eu denomino de fórmulas sinópticas e acredito que ele tem todas as vantagens das fórmulas empíricas e racionais (eletroquímica), sem qualquer desvantagem. Não afirmo que represento o arranjo real dos átomos pelas minhas fórmulas, a ponto de escrever *fórmulas absolutas* como Chevreul as tem chamado. Naturalmente, fui guiado pelas idéias sobre arranjo molecular no sistema que estou propondo, mas pode-se, caso seja desejável, abstrair de minhas fórmulas e ver nelas nada além de símbolos, cuja natureza relembra não só a composição como a natureza do corpo que elas representam, mas também a série a qual elas pertencem e a posição, na série, a qual elas ocupam.¹³⁹

As fórmulas de Laurent são apenas relativas e, portanto, não expressam qualquer constituição absoluta, porém podem ser usadas para comparar, isto é classificar. Seu princípio norteador era de que corpos análogos deviam ter fórmulas análogas. A primeira diferenciação (gênero) dependia do número de átomos de carbono no núcleo fundamental, a partir do qual o composto podia ser derivado, enquanto a especiação dependia do número de átomos fora do núcleo.

Laurent foi o primeiro a perceber que na classificação todos os compostos deveriam ser considerados como derivados dos hidrocarbonetos por substituição. Sua classificação é a primeira completamente mecânica, isto é, baseada apenas na forma pela qual os átomos estão combinados e não nas suas naturezas químicas. Reuniu os compostos, com propriedades químicas diferentes, na mesma categoria, ignorando estas diferenças, como por exemplo, entre naftaleno e seus derivados clorados.

Seu trabalho não foi tão influente, como poderia ter sido, pela dificuldade imposta por uma nova nomenclatura, que além de difícil, incluía corpos não identificados previamente e, também, por expressar-se de forma binária, quando, naquele momento, a preferência recaía sobre as fórmulas unitárias. Seu sistema de

¹³⁹ Laurent, 1844 citado por Fisher (1973a, p. 122).

classificação foi adotado por Leopold Gmelin no seu livro de 1852, *Handbuch der Chemie*, (LEICESTER, 1971, p. 178) que influenciou Gerhardt, a despeito da influencia do próprio Laurent. Kekulé declarou que o sistema de Laurent foi o precursor e fundamentou os sistemas que se seguiram.

De acordo com Fisher (FISHER, 1973a, p. 124), a origem do dualismo na Química Orgânica se deve a necessidade de diferenciar os compostos isômeros. Por exemplo, os isômeros de fórmula $C_2H_4Cl_2$, podiam ser expressos como $C_2H_4.Cl_2$ ou $C_2H_3Cl.HCl$. A oposição à constituição binária foi feita desde o início por aqueles que requeriam evidências empíricas e por aqueles como Baudrimont que desprezavam a idéia da simplificação de moléculas complexas, em duas partes, cuja estrutura interna podia ser ignorada. Baudrimont, em 1833, já havia afirmado que “uma vez que uma reação ativa o movimento molecular e destrói o arranjo prévio dos átomos, a interpretação de constituição binária confere uma suposição intolerável”.¹⁴⁰ Baudrimont estava dizendo que todo átomo desempenha um papel significante, que não há nenhuma parte do composto que possa ser ignorada ou tratada como uma agregação inerte de átomos.

Como Bachelard insistiu corretamente, a posição de Laurent foi tão delicada, que não se encaixa nas categorias filosóficas. (BACHELARD, 2009, p. 53-58). Claramente, Laurent não foi empirista, nem positivista, mas também não foi realista, nem instrumentalista.

5.2.2 A Teoria dos Tipos

O descontentamento de Dumas com a interpretação dualística das reações de substituição, desde as suas experiências para confirmar a constituição do álcool, foi intensificado pelo seu exame da reação entre cloro e ácido acético na presença de luz solar. A fórmula do produto resultante é dada por Dumas em uma comunicação no *Comptes rendus*, em 1838 como $C^8H^2Ch^6O^4$. (DUMAS, 1838, p. 474). Tomando como referência a seguinte fórmula do ácido acético $C^8H^8O^4$, percebe-se que, no produto

¹⁴⁰Baudrimont, 1833, em *Introduction à l'étude de la Chimie par la théorie atomique*, citado por Fisher (1973a, p. 125).

resultante, seis átomos de hidrogênio foram substituídos por um número igual de átomos de cloro. Segundo Dumas, a substância produzida tinha propriedades químicas exatamente semelhantes às das do ácido acético.

Dumas percebeu que a constituição do álcool podia não corresponder àquela que ele tinha atribuído para ele. Era possível que o álcool não contivesse água formada pronta e, neste caso, o fenômeno básico, que serviu como modelo do mecanismo envolvido nas reações estudadas pela teoria das substituições, necessitava de um tipo diferente de explicação daquele que foi adotado.

Este resultado levou Dumas a abandonar sua abordagem de constituição binária e admitir que a estrutura química devia ser compreendida com a hipótese de que “na Química orgânica existem *tipos* que são conservados mesmo quando o hidrogênio é substituído por volume igual de cloro, de bromo ou de iodo”. (DUMAS, 1839a, p. 621-622).

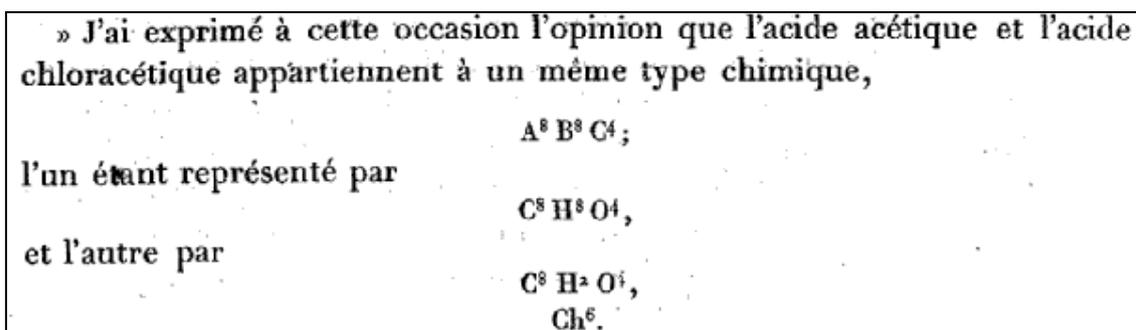


Figura 34 – Dumas, introdução do “tipo químico” 1839

Se há dois compostos como o ácido acético e o ácido tricloroacético com propriedades análogas, a forma da molécula como um todo $A^8 B^8 C^4$ será conservada, não importando qual fosse a natureza individual de A, de B e de C, o que fica demonstrado pela composição dos dois ácidos.

Laurent, em 1836, já havia predito a formação deste novo composto como um produto intermediário na formação do cloral e o denominou de ácido cloroacético. Na

sua fórmula, ele supôs a substituição de quatro hidrogênios e não de seis. (KAPOOR, 1969, p. 61).

Só era possível reconciliar esta visão de que substâncias eletronegativas e eletropositivas,¹⁴¹ como cloro e hidrogênio, se comportavam da mesma forma em compostos do mesmo tipo, se a teoria eletroquímica fosse abandonada, juntamente com a suposição de Lavoisier de que o comportamento químico devia ser explicado em termos da natureza dos componentes de uma substância. A posição relativa e a fórmula da molécula como um todo determinavam como qualquer componente particular se comportava em um composto.

A teoria dos tipos químicos proposta por Dumas foi baseada em uma tradição em história natural de classificação de organismos, que ele aprendera com o botânico Augustin-Pyrame de Candolle, autor de uma classificação botânica baseada no conceito de tipo. (NYE, 1996, p. 124).

No artigo *Mémoire sur la loi des substitutions et la théorie des types*, Dumas estabeleceu uma linguagem sistemática e uma teoria para a classificação baseadas nas concepções de tipo, gênero e família natural. Dumas introduziu o tipo químico que correspondia a substâncias com propriedades químicas semelhantes, mesma composição, o que implicava estruturas idênticas e o tipo mecânico ou físico que correspondia a substâncias com composição e estruturas semelhantes, mas com propriedades químicas diferentes. (KAPOOR, 1969, p. 62). Ácido acético e cloroacético pertenciam ao mesmo tipo químico; ácido acético e álcool pertenciam ao mesmo tipo mecânico, por exemplo.

No referido artigo, *Mémoire sur la loi des substitutions et la théorie des types*, Dumas apresentou o seguinte paralelo com a História Natural:

A experiência prova que um corpo pode perder um de seus elementos e adquirir outro substituto, equivalente a equivalente; isto é o que ocorre, em geral, na substituição. [...] Todos os corpos produzidos por substituição apresentarão o mesmo grupo e se classificarão no mesmo tipo molecular. Aos meus olhos, eles constituem uma família natural [...].

¹⁴¹Os termos eletronegativo e eletropositivo não possuem, neste contexto, o significado atual e estão de acordo com a descarga nos pólos durante a eletrólise. Cloro é recolhido no pólo positivo e, portanto, é eletronegativo. O hidrogênio é recolhido no pólo negativo e, portanto, é eletropositivo.

Entre os corpos produzidos por substituição, há um grande número de corpos que conservam de maneira evidente o mesmo caráter químico, exercendo o mesmo papel de ácido ou de base [...]. São esses corpos, que eu considerei como pertencentes ao mesmo tipo químico, os que fazem parte do mesmo gênero, para falar a mesma linguagem dos naturalistas [...]. O álcool, o ácido acético hidratado e o ácido cloroacético pertencem à mesma família natural. O ácido acético e o ácido cloroacético fazem parte do mesmo gênero. (DUMAS, 1840, p. 163-164).

Dumas dividiu as reações de substituição em três categorias: (FISHER, 1973a, p. 128).

- O produto tem as mesmas características químicas do reagente e, portanto, o tipo químico se mantém.
- O produto tem o mesmo número de equivalentes que o reagente, combinados do mesmo modo, mas que é quimicamente diferente, então o tipo mecânico se mantém.
- O tipo do reagente foi destruído, isto é, o número de equivalentes foi alterado.

O tipo era uma estrutura unitária na qual um átomo ou grupo de átomos mantinha junto consigo outro átomo ou grupo(s). De acordo com Dumas o tipo químico não é essencialmente alterado pela substituição, e o tipo mecânico é criado pela adição ou eliminação. (NYE, 1996, p. 127).

5.2.3 Uma Nova Teoria dos Tipos



Figura 35 – Charles Frédéric Gerhardt 1816-1856

Outra versão da teoria unitária foi proposta por Charles Gerhardt. Ele escreveu fórmulas para os compostos orgânicos baseado na teoria dos resíduos. Para muitos, a teoria dos resíduos foi considerada uma segunda teoria dos radicais, pois seus resíduos tinham muitas vezes as fórmulas dos radicais dualísticos que os químicos antigos supunham ter livre existência. Gerhardt se opunha frontalmente a isso, visto que seus resíduos não possuíam características elétricas e ele nunca afirmou que eles estavam presentes como tais nas moléculas. Na teoria dos resíduos, certos compostos inorgânicos são tão estáveis que podem ser formados a partir de compostos orgânicos com grande facilidade. Este fato promove a formação de resíduos orgânicos que se combinam e formam novos compostos. Desse modo, as reações químicas podem ser entendidas como decomposições, seguidas por trocas entre resíduos e combinações posteriores. (IHDE, 1970, p. 205).

Gerhardt, como Laurent, também não acreditava que a constituição química pudesse ser inferida a partir das reações químicas. Ele acreditava que mesmo substâncias como água, amônia, cloreto de hidrogênio, eram produtos de reação, o que não provava que essas substâncias já estivessem presentes como tais, no composto a partir do qual elas foram obtidas. Seus radicais deviam ser considerados apenas como resíduos, que podiam combinar-se com outros radicais (resíduos) para formarem compostos, porém não como radicais que pudessem ser isolados. Em síntese, os resíduos de Gerhardt eram completamente imaginários, úteis apenas para explicar as reações. Ele estabeleceu claramente que suas fórmulas nunca representavam a constituição real dos compostos, somente suas reações. Consequentemente, um mesmo composto poderia ter fórmulas diferentes quando participava de reações diferentes.

Gerhardt sempre demonstrou sua preocupação em classificar os compostos orgânicos e desde o início, se mostrou comprometido com a visão unitária e a formulação molecular. Seu primeiro artigo sobre classificação dos compostos orgânicos foi escrito em 1838. Para Gerhardt, todo composto orgânico deveria ser considerado como hidrocarboneto, no qual o hidrogênio fora substituído por outros substituintes e o único “radical” nos compostos orgânicos, isto é, o grupo que passava imutável do reagente ao produto, era o carbono.

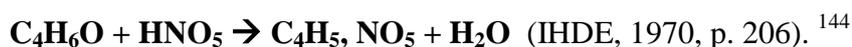
Gerhardt escreveu quatro artigos sobre classificação entre 1841 e 1843, porém a idéia central destes artigos era a mesma: “Descobrir uma conexão entre as séries e

uma lei geral que nos permitisse coordenar as substâncias existentes e submetê-las a um sistema de classificação”.¹⁴²

As idéias químicas de Gerhardt se sustentam em uma base metafísica, de acordo com a qual “a natureza viva era resultante de um equilíbrio entre duas forças opostas, a força vital e as forças químicas. A morte, então, marca o fim da resistência vital às forças destrutivas da Química”.¹⁴³

Nos dois volumes de seu *Précis de chimie Organique*, publicados em 1844-45, Gerhardt defendeu o uso de fórmulas empíricas exclusivamente, porque ele não via nenhum modo de estabelecer a estrutura real dos compostos orgânicos. Para Gerhardt as fórmulas racionais eram de limitada utilidade e não tinham significado real de qualquer tipo, portanto, somente a fórmula molecular unitária deveria ser usada. Qualquer arranjo, atribuído aos átomos em uma fórmula, era meramente por conveniência em descrever uma reação particular ou conceito e, portanto, não tinha significado real. Foi também no *Précis de chimie Organique* que Gerhardt desenvolveu as três séries de classificação dos compostos orgânicos: a série homóloga, a heteróloga e a isóloga.

Para Gerhardt, a “única coisa positiva” era retomar as relações de composição fornecida pela análise elementar e traduzida pela fórmula bruta dos compostos. Por volta de 1843, Gerhardt estudou os compostos formados em reações com eliminação de água. Nessas reações, ocorriam decomposições seguidas de troca de resíduos e formação de água, como na equação abaixo, entre o álcool etílico e o ácido nítrico, redigida segundo a notação de Gerhardt:



Outra questão que Gerhardt enfrentou diz respeito aos pesos moleculares e atômicos. O sistema adotado então por Gerhardt era o de Liebig, que resultava em fórmulas dobradas. Gerhardt observou que muitas dessas fórmulas podiam ser divididas por dois, como por exemplo, no caso do álcool, de $\mathbf{C_4H_{12}O_2}$ para $\mathbf{C_2H_6O}$, o que resultava numa fórmula em peso compatível com a hipótese de Avogadro, conhecida também como hipótese de Ampère. Ele observou que água, amônia, cloreto de

¹⁴² Gerhardt, 1841 citado por Fisher (1973b, p. 211).

¹⁴³ Gerhardt, 1842 citado por Fisher (1973b, p. 211).

¹⁴⁴ Em termos modernos temos: $\mathbf{C_2H_6O + HNO_3 \rightarrow C_2H_5NO_3 + H_2O}$.

hidrogênio e dióxido de carbono no sistema de quatro volumes eram sempre eliminados com fórmulas dobradas: H_4O_2 , N_2H_6 , C_2O_4 e H_2Cl_2 . Dividir as fórmulas dos compostos orgânicos significava que esses produtos seriam eliminados de acordo com as fórmulas de Berzelius. Gerhardt, no artigo de 1842, fez esta observação, que foi posteriormente corroborada pelos trabalhos de Régnault sobre os calores específicos dos compostos. Gerhardt passou a adotar o sistema que relacionava uma fórmula do composto orgânico no estado gasoso com dois volumes de hidrogênio. A consequência imediata da inovação de Gerhardt foi a substituição dos pesos equivalentes do carbono e do oxigênio pelos seus respectivos pesos atômicos (6 por 12 no caso do carbono e 8 por 16 no caso do oxigênio). Cumpre observar que não há nenhum vínculo de Gerhardt com o atomismo. A reforma dos pesos equivalentes foi decorrente de suas observações e analogias formais.

Foi sua atenção ao trabalho de Koop, sobre o ponto de ebulição dos compostos orgânicos nas séries do metil e do etil, que lhe permitiu perceber que os pontos de ebulição dos compostos da série do etil aumentavam de uma quantidade aproximadamente constante em relação ao ponto de ebulição dos compostos correspondentes da série do metil, embora Gerhardt não se interessasse por critérios físicos. Concluiu que, para cada incremento de CH_2 , o ponto de ebulição aumentava $20,8^\circ$. Uma série de compostos relacionados pode ser formada pela adição sucessiva de CH_2 ao grupo fundamental, o que constitui a origem da idéia das séries homólogas.

Gerhardt elaborou um mecanismo de previsão e classificação baseado no seu conceito de séries homólogas introduzido anteriormente por J. Schiel (1842). Gerhardt predisse as propriedades de novos compostos por meio de analogias formais estabelecidas entre suas fórmulas empíricas. Se as propriedades físicas variavam uniformemente ao longo de uma série homóloga, qualquer lacuna na série poderia ser detectada. Ele expressou os alcoóis primários pela fórmula molecular $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ e todos estes alcoóis davam produtos semelhantes por oxidação, sulfonação e cloração, que por sua vez constituíam séries com laços idênticos de homologia.¹⁴⁵ O problema deste sistema de classificação residia no compromisso de Gerhardt com a Química unitária e com a teoria dos tipos de Dumas. Como Gerhardt ainda não admitia as fórmulas

¹⁴⁵ Gerhardt, 1843 citado por Fisher (1973b, p. 213).

racionais, o único critério, de que ele dispunha, para designar posições em sua tabela classificatória era o número de equivalentes de carbono no composto, o que se observa no recorte exposto na figura 36.

| RANG des ECHELONS ou FAMILLES. | FORMULES GÉNÉRALES. | R + 2 | R | R - 2 | R - 4 |
|--------------------------------|---------------------|--|--|--|-------|
| 3 (suite). | RO ³ | C ³ H ⁸ O ³ Glycérine. | | C ³ H ⁴ O ³ Acide pyrotartrique. | |
| | R | C ² H ⁶ Acétène (éthyle de M. Lewis). | C ² H ⁴ Gaz oléifiant. | | |
| 2. | RO | C ² H ⁴ O (a) alcool. (b) méthér. | C ² H ² O Aldehyde. | | |
| | RO ² | | C ² H ² O ² Ac. acétique | | |
| | RO ⁴ | | | C ² H ² O ⁴ Ac. oxalique. | |
| 1. | R | CH ⁴ Gaz des marais. | | CO Oxyde de carbone. | |
| | RO | CH ² O Es. rit de bois. | | CO ² Acide carbonique gazeux. | |
| | RO ² | | CH ² O ² Acide formique. | | |
| | RO ² | | CH ² O ² Acide formique. | | |

| RANG des ECHELONS ou FAMILLES. | FORMULES GÉNÉRALES. | R + 2 | R | R - 2 | R - 4 | R - 6 |
|--------------------------------|---------------------|---|--|--|--|-------|
| 4. | R | | C ⁴ H ⁸ Quadrifcarbure de Faraday. | | | |
| | RO | C ⁴ H ¹⁰ O Ether. | | C ⁴ H ⁶ O ² Ac. butyrique. | | |
| | RO ² | | C ⁴ H ⁸ O ² Formonéthylal. | | C ⁴ H ⁴ O ³ Ac. succinique anhydride. | |
| | RO ⁴ | | | C ⁴ H ⁴ O ⁴ Ac. fumarique et maléique. | C ⁴ H ² O ⁴ Ac. mellilique. | |
| | RO ⁵ | | | C ⁴ H ⁴ O ⁵ Acide malique. | C ⁴ H ⁴ O ⁵ Acide tartrique anhydride. | |
| | RO ⁶ | | | C ⁴ H ⁴ O ⁶ Ac. tartrique. | | |
| 3. | RO | | C ³ H ⁶ O Acétone. | C ³ H ⁴ O Aldehyde méthylique. | | |
| | RO ² | C ³ H ⁸ O ² Méthylal. | | | | |

Figura 36 – Recorte da Tabela de classificação de Gerhardt de 1843

Sua classificação enfrentou vários obstáculos, semelhantes aos enfrentados pela classificação de Dumas de 1840, em particular, no que diz respeito aos isômeros, pois não havia um modo de diferenciá-los. Gerhardt se manteve silencioso em relação a este aspecto, mencionando apenas um único par de isômeros: álcool etílico e éter dimetílico, embora houvesse muitos outros casos conhecidos na época. Diante deste e outros impasses que sua classificação não era capaz de tratar, Gerhardt se viu obrigado a considerar um arranjo alternativo para as funções químicas dos compostos orgânicos de modo que as relações se tornassem mais explícitas na sua classificação.

Cumprir ressaltar que durante os anos 1840, Gerhardt e Laurent haviam se aproximado e que uma troca intensa de correspondências discutindo a questão da classificação ocorreu entre eles. Laurent criticou incisivamente a classificação de Gerhardt no *Précis de chimie Organique*, apontando que uma série estritamente linear era impraticável para a classificação química. Discutiu as dificuldades de se classificar, por exemplo, o acetato de etila na série do butil apenas pelo fato de os dois compostos apresentarem o mesmo número de equivalentes de carbono.

Laurent assim se expressou em fevereiro de 1845 em uma carta a Gerhardt:

Sua classificação não é boa; examine a série dos homólogos e eles vão ajudá-lo a fazer a classificação. Sem uma idéia dominante, é impossível fazer alguma coisa. Conseguirá você obter algo de sua classificação? Não, nada, absolutamente nada, porque falta a idéia. Uma classificação deve oferecer uma série de relações. Estou convencido de que, seja qual for ponto de partida, sempre se chega a aproximações interessantes, contanto que esse ponto de partida seja uma idéia. (BACHELARD, 2009, p. 55).

Outro aspecto importante desta discussão travada pelos dois químicos dizia respeito à busca de Gerhardt por uma classificação natural, isto é, que expressasse a ordem verdadeira existente na natureza – uma expressão da verdade objetiva e absoluta. Laurent argumentou que enquanto uma verdade absoluta não fosse atingida, verdades relativas sobre as relações existentes entre os corpos podiam ser descobertas como o próprio Laurent tivera sucesso ao buscar como se pode observar em uma carta de Laurent a Gerhardt, de 1844: “As fórmulas brutas também não servem, [...] O que procuro é o seguinte: fórmulas *sinópticas*, de modo que, já pelo aspecto, seja possível afirmar: este corpo pertence a tal série, é um ácido, é um aldeído, etc. Meu arranjo pode ser falso, mas é um arranjo relativo”. (BACHELARD, 2009, p. 56).

O argumento é retomado na carta de 1845 de Laurent a Gerhardt:

Você vê que um sistema de fórmulas brutas é absoluto demais e, se adotado, impede a descoberta de muitas relações interessantes. Concordo com você, não sabemos como os átomos estão dispostos, mas já sabemos que em tal corpo (corpos colorados) os átomos estão dispostos do mesmo modo que em tal outro, [...] Não se pretende indicar a disposição dos átomos, mas uma disposição semelhante nos corpos análogos. (BACHELARD, 2009, p. 56).

Segundo Bachelard, “para doutrinas de inspiração positivista ou realista, deve ter sido um choque a tese que se resume nesta afirmação: posso dizer que corpos diferentes têm a mesma estrutura, sem nada conhecer de sua estrutura”. (BACHELARD, 2009, p. 56).

A partir de 1848, Gerhardt adotou as fórmulas sinópticas e em 1851 publicou o artigo *On the Constitution of Organic Compounds*, em colaboração com Chancel, eles apresentaram o primeiro esboço da nova teoria dos tipos, o que só se tornou possível por meio da mudança significativa que Gerhardt atribuiu à constituição química e a sua formulação. Segundo Fisher, seu conteúdo era impensável, se comparado com a correspondência trocada por Gerhardt com Laurent, seis anos antes. Gerhardt adotou as fórmulas relativas e a classificação relativa de Laurent. Para Gerhardt, “determinar a

constituição de um corpo, em nossa opinião, não envolve indicar o arranjo molecular dos elementos componentes, mas a identificação da série, a qual ele pertence e a posição que ele ocupa na série”.¹⁴⁶

Gerhardt se expressou como se segue ao apresentar a nova teoria dos tipos:

Acreditamos que, se nos alcoóis há pares representados pela água e um hidrocarboneto $n\text{CH}_2$, deveria haver pares semelhantes no metano e seus homólogos, representados pelo hidrogênio e o mesmo hidrocarboneto e isso deveria também ser verdadeiro para os hidrocarbonetos, que, se supõe, são os radicais dos alcoóis. [...] Uma situação semelhante existia nas aminas derivadas da amônia.¹⁴⁷

Os três tipos foram formulados por Gerhardt e Chancel, conforme é mostrado na figura 37.

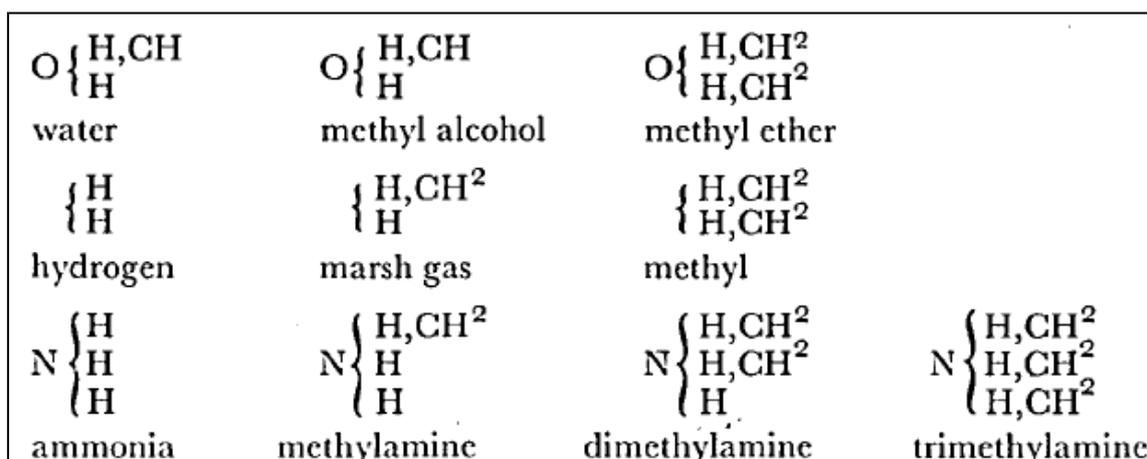


Figura 37 – Tipos químicos apresentados por Gerhardt no artigo de 1851

Na concepção de Laurent e de Gerhardt, um tipo era uma possibilidade de suporte material das transformações químicas que persistia apesar das suas substituições. Em seu *Traité de chimie Organique*, em quatro volumes publicados entre 1853-1856, Gerhardt¹⁴⁸ atacou a crença de que fórmulas químicas são capazes de

¹⁴⁶ Gerhardt e Chancel, 1851 citado por Fisher (1973b, p. 217).

¹⁴⁷ Gerhardt e Chancel, 1851 citado por Fisher (1973b, p. 218).

¹⁴⁸ Sua oposição a Dumas custou-lhe uma sobrevivência difícil, com tutorias de alunos particulares e sem ser aceito nos principais centros de pesquisa da França. Só conseguiu ser aceito pela Universidade de Estrasburgo, um ano antes da sua morte, com quarenta anos.

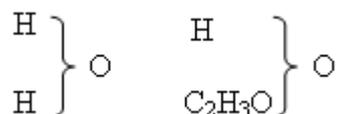
expressar a constituição. Ele nunca visualizou suas fórmulas-tipo como estruturas. Os tipos ou radicais agiam como um bloco que se transportava de um corpo a outro. Cada um deles podia ser caracterizado por um valor de substituição. Eles se comportavam como unidades, elementos. O radical de Gerhardt era apenas um esquema taxonômico que mostrava as analogias. Seu radical não representava um grupo estável de átomos, mas somente um grupo de compostos, um grau de classificação. As fórmulas escritas por Gerhardt não tinham nenhum caráter ontológico, e ele as denominava “fórmulas racionais”, admitindo que para um mesmo corpo era possível atribuir várias fórmulas.

As analogias de Gerhardt eram puramente formais, baseadas em relações numéricas, diferentemente de Laurent, que estabelecia analogias materiais. Talvez essa seja a diferença mais fundamental entre os dois. (BROOKE, 1975, p. 426).

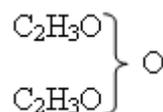
A função de uma analogia formal é, sobretudo, ajudar a imaginação a compreender relações formais e possibilitar transferir resultados matemáticos ou equivalentes de um sistema para outro.

Posteriormente a nova teoria dos tipos se desenvolveu, e em 1853 havia quatro tipos: o tipo hidrogênio, o tipo cloreto de hidrogênio, o tipo água de Williamson e tipo amônia de Wurtz e Hofmann. Todo composto orgânico devia ser considerado como derivado de um desses tipos por substituição do hidrogênio por um ou mais radicais (comumente hidrocarbonetos). A partir desses tipos era possível, por substituição, deduzir os alcoóis, os ácidos, as aminas, etc. Por exemplo, a partir do tipo água, no qual um dos hidrogênios é substituído por um radical hidrocarboneto como metil, etil ou propil tornava-se fácil classificar a série homóloga dos alcoóis. O radical ou resíduo de Gerhardt é um grupo de elementos que pode ser transportado de um corpo a outro sob o efeito de uma dupla decomposição. (TATON, 1961, p. 325).

De acordo com os tipos, Williamson e Gerhardt escreviam o ácido acético como um membro do tipo água, como no esquema:



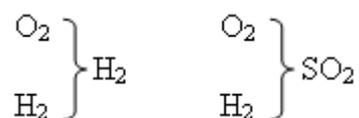
Desta forma seria possível preparar o anidrido correspondente, como no esquema:



Gerhardt realmente preparou tais compostos em seu laboratório. No artigo de 1853, Gerhardt reportou a síntese do anidrido acético e a teoria dos tipos tomou sua expressão formal pela primeira vez. Esta síntese foi muito importante, pois resolvia a questão da constituição dos ácidos orgânicos, a favor da teoria dos tipos e não da teoria dos radicais. As fórmulas passaram a ter também um caráter de previsão, ao invés de serem úteis apenas para classificação. A teoria dos tipos permitiu, portanto, uma aproximação para a teoria estrutural. (LEICESTER, 1971, p. 183). Para Gerhardt, a síntese indicava que havia um oxigênio semelhante nos ácidos e nos alcoóis. Este oxigênio poderia servir como ponto de comparação entre os ácidos e os alcoóis e entre ambos e a água.

A essência da teoria dos tipos era de que o átomo responsável pelas propriedades típicas do composto deveria ser identificado e a fórmula construída em torno deste átomo central. A base da classificação de Gerhardt foi revertida: em 1844, ele rejeitou a classificação dos corpos de acordo com a sua função química e adotou o número de equivalentes de carbono e, em 1853, na teoria dos tipos, o número de equivalentes de carbono tornou-se taxonomicamente subordinado à função química do composto, determinada pelo seu centro ativo. “Esta mudança reflete a mudança de revelar relações filogenéticas para revelar analogias químicas de reação entre séries paralelas”. (FISHER, 1973b, p. 221). A mais óbvia mudança nesta nova visão era a reconciliação dos hidrocarbonetos substituintes de Gerhardt, ou resíduos, com os radicais tradicionais dos dualistas eletroquímicos e a introdução do tipo cloreto de hidrogênio, que só era necessário se a evidência eletroquímica fosse tomada em consideração.

Em 1857, Kekulé propôs o tipo gás dos pântanos (**C₂HHHH**), ainda com o átomo de carbono dobrado como era costume na Alemanha, e que já havia sido proposto em 1855 por Odling. Williamson introduziu o tipo condensado, escrevendo o tipo água sob a forma de dímero ou trímero como denominado atualmente. O tipo condensado era capaz de explicar os poliácidos ou moléculas como a da glicerina, de acordo com a notação usada para escrever o ácido sulfúrico, como se mostra no esquema:



Este tipo de classificação, também, enfrentou problemas com relação à presença de mais de um centro ativo ou sua ausência na molécula. A analogia química entre as séries diferentes de compostos tornou-se uma suposta analogia e não uma analogia real. Esta classificação fornecia mais informações químicas, porém, nem sempre era possível estabelecer estas informações e identificar o centro ativo na molécula, o que muitas vezes envolvia certa subjetividade. No seu livro *Traité de Chimie Organique*, Gerhardt denominou um grande número de compostos de “corpos para séries”, isto é, corpos ainda não classificados, pois suas propriedades químicas não eram suficientemente conhecidas.

6 OS CONCEITOS DE VALÊNCIA E DE ESTRUTURA QUÍMICA

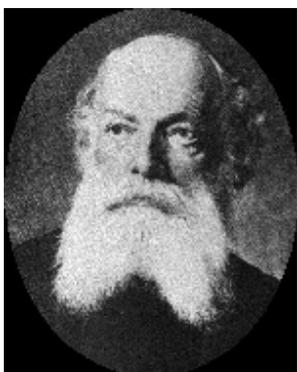


Figura 38 – Friedrich August Kekulé
1829-1896



Figura 39 – Aleksandr Butlerov 1828-
1886

O programa do atomismo químico não foi baseado na suposição da existência real dos átomos considerados como partículas indivisíveis, porém na aplicação do atomismo para a explicação das reações químicas e da estrutura dos compostos químicos. (Kekulé, 1867).

O período compreendido entre a Hipótese de Avogadro e o Congresso de Karlsruhe foi caracterizado por tensões metodológicas e epistemológicas entre os estudiosos da Química Orgânica.

Rocke usa a expressão “Revolução silenciosa” para significar uma série de mudanças na ciência Química nos anos 1850. Estas mudanças se centralizaram na reforma dos pesos atômicos e das fórmulas moleculares e na Química Orgânica. Segundo Rocke, a preparação para essas mudanças ocorreu nos anos 1830 e nos anos 1840 com o trabalho de Dumas, Liebig, Laurent e Gerhardt. Os principais acontecimentos desta transformação foram o declínio da teoria dualística-eletroquímica, o surgimento da teoria dos tipos baseada nas reações de substituição, o estabelecimento das fórmulas dois-volumes, o abandono dos pesos equivalentes convencionais pela versão dos pesos atômicos berzelianos e a introdução da teoria de valência e estrutura química. (ROCKE, 1993, p. 1). Os números subscritos nas fórmulas foram introduzidos por Liebig e Poggendorf em 1834. (PARTINGTON, 1964, p. 159).

Os avanços que ocorreram entre 1830 e 1860 podem ser avaliados se considerarmos que a constituição das substâncias era inicialmente inferida a partir das reações químicas, isto é, os produtos de uma reação já existiam no composto, e eram apenas liberados na reação.

Laurent e Gerhardt enfrentaram este preconceito de forma diferente, porém, apesar das diferenças, suas posições e pesquisas marcaram um momento decisivo no desenvolvimento da Química Orgânica. Baudrimont, em 1833, também já se havia expressado contra a possibilidade de inferir a constituição a partir das reações, como se pode observar na citação abaixo:

Uma reação química não pode ocorrer sem um movimento dos átomos. Conseqüentemente uma reação [...] não pode e nunca será capaz de indicar o arranjo dos átomos em uma combinação [...] Uma reação, ao estabelecer um movimento molecular, destrói o arranjo precedente dos átomos. Portanto, ser capaz de obter uma substância composta de uma combinação não significa que esse composto já existisse nessa combinação.¹⁴⁹

Laurent e Gerhardt, respectivamente, influenciaram os estudos que resultaram na teoria da estrutura e no estabelecimento dos pesos atômicos em substituição aos equivalentes. Ao mesmo tempo, também contribuíram metodologicamente ao empregarem um método de analogias para desenvolver seu trabalho. Gerhardt desenvolveu analogias formais, enquanto Laurent empregou analogias materiais, mas ambos foram capazes de fazer previsões sobre compostos e produtos de reações.

Como disse Brooke, “a crise, no início dos anos 1840 foi tão grande porque o princípio de inferir a constituição a partir das reações e o princípio da analogia de Berzelius caíram em desgraça”. (BROOKE, 1975, p. 428).

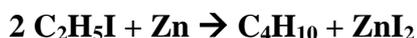
Durante esse período em que os conceitos fundamentais e as questões relacionadas com a estrutura atômica das substâncias estavam sendo gerados, pode-se destacar ainda a inversão que ocorreu entre os conceitos de átomo e molécula: átomos tornaram-se subordinados a moléculas e equivalentes subordinados a átomos. A partir de 1860, isto é, a partir do Congresso de Karlsruhe, os pesos atômicos passaram a

¹⁴⁹ Baudrimont, 1833, citado por Brooke, (1975, p. 405).

ocupar o interesse central dos químicos. No ensino, o precavido indutivismo foi cedendo espaço para também incorporar uma Química organizada de modo dedutivo com a inclusão da Hipótese de Avogadro e do Sistema Periódico nos livros de Química.

6.1 O Conceito de Valência

O conceito de valência química surgiu no âmbito da Química Orgânica. Em 1849, Hermann Kolbe (Atual Alemanha, 27/09/1818 – 25/11/1884) submeteu acetato de potássio à eletrólise e obteve um gás que ele acreditou fosse metil livre, mas que se tratava de etano. Quase na mesma época, Edward Frankland tratou iodeto de etila com zinco e isolou o que ele pensava ser etil livre, mas que se tratava de butano, como está representado na equação abaixo:



No espaço de três anos, Frankland e Kolbe tinham isolado o que eles identificaram como quatro radicais orgânicos diferentes: metil, etil, valil e amil, usando três métodos distintos. A teoria do radical, em geral, e as idéias de Berzelius, em particular, foram corroboradas de forma muito mais efetiva quando estes radicais foram isolados, pois se supunha sua existência há cerca de quinze anos.

A reação do iodeto de etila com zinco dava origem também a um subproduto, o dietilzinco, que foi o precursor da classe dos organometálicos. Frankland continuou suas investigações com outros metais e verificou que um metal apresentava sempre a mesma “capacidade de saturação” em relação a um tipo de radical, e mesmo quando este era modificado essa regularidade se mantinha.

Esperava-se que a idéia de valência surgisse vinculada aos compostos inorgânicos, mesmo que o reconhecimento crescente em usar a densidade de vapor para determinar os pesos moleculares e as fórmulas moleculares fosse mais aplicado aos compostos voláteis. Compostos contendo metais, dos quais poucos são voláteis, ainda eram considerados como receptivos às regras arbitrárias de Dalton e era costume escrever os óxidos metálicos, por exemplo, como do tipo binário **MO** (**NaO**, **CaO**, **CuO**, **FeO** [...]), de modo que qualquer indício da valência específica se tornava obscuro.

Foi a observação da combinação de fragmentos orgânicos com metais que levou Frankland ao conceito de capacidade de combinação, ou como ficou estabelecido posteriormente – valência. Atribui-se, portanto, a Frankland a identificação prioritária das regularidades existentes nas capacidades de combinação dos metais com radicais orgânicos. A idéia do conceito está explícita num artigo de 1852, *On a New Series of Organic Compounds Containing Metals*:

Quando as fórmulas de compostos químicos inorgânicos são consideradas, até um observador superficial fica impressionado pela simetria geral de sua construção. Os compostos de nitrogênio, fósforo, antimônio e arsênio, especialmente, exibem a tendência de estes elementos formarem compostos contendo 3 ou 5 equivalentes de outros elementos, e é nessas proporções que suas afinidades são mais bem satisfeitas. Assim, no grupo ternário temos: NO₃, NH₃, NI₃, NS₃, PO₃, PH₃, PCl₃, SbO₃, SbH₃, SbCl₃, AsO₃, AsH₃, AsCl₃, etc., e no grupo de cinco átomos NO₅, NH₄O, NH₄I, PO₅, PH₄I, etc. Sem oferecer nenhuma hipótese sobre este grupo simétrico de átomos, é bastante evidente dos exemplos dados que tal tendência ou lei prevalece, e que, não importa o caráter dos átomos que estabelecem a união, a força de combinação do elemento atraente, se me for permitida a utilização do termo, é sempre satisfeita pelo mesmo número desses átomos.¹⁵⁰

A força de combinação, que também ficou conhecida como “capacidade de saturação”, era uma nova expressão para a antiga idéia de afinidade dos elementos.

As fórmulas em tipo implicavam que os elementos como os radicais possuíam um valor de substituição ou de combinação determinado. Já se admitia que o enxofre e o oxigênio possuíssem um valor de combinação duas vezes maior que o hidrogênio e o cloro; o nitrogênio um valor três vezes maior; carbono e silício quatro vezes maior. Tornou-se importante estabelecer essa capacidade de combinação para os elementos, como já vinha sendo feito com os radicais. Era comum referir-se a essa capacidade de combinação com os termos mono-, di-, tri- e tetratômico.

O poder de combinação foi expresso como atomicidade ou unidades de afinidade. As regularidades observadas por Frankland eram restritas e não chegaram a constituir uma teoria. Havia ainda uma série de contra-exemplos quando os elementos considerados apresentavam capacidade de combinação variável. Posteriormente, a noção de atomicidade foi se diferenciando da noção de valência.¹⁵¹ Em 1865, A. W.

¹⁵⁰ Frankland, 1852 citado por Palmer (1959, p. 9).

¹⁵¹ Segundo Leicester (1971, p. 184), o nome valência foi introduzido por C. W. Wichelhaus em 1868.

Hofmann, em seu livro texto *Introduction to Modern Chemistry*, sugeriu que o termo atomicidade ficasse restrito apenas para a composição de moléculas elementares, e introduziu o termo quantivalência. (PALMER, 1959, p. 15). De acordo com a sugestão de Hofmann, a atomicidade se referia ao número de átomos necessários para constituir uma molécula da substância simples e valência se relacionava com a capacidade de combinação do elemento. Os elementos passaram a ser descritos como mono-, di-, tri- e tetravalente.

6.2 O Retorno da Teoria do Radical

A teoria dos radicais, como foi visto, declinou nos anos 1830, diante da realidade da substituição no radical, pois radical como definido originalmente era “um componente quase permanente de um composto que passa imutável do reagente para o produto”. (FISHER, 1973b, p. 222).

Liebig, em 1839, já aceitava este fato e não acreditava mais na existência real de radicais permanentes nos compostos orgânicos, entretanto, continuou a usar a teoria para classificar os compostos, considerando os radicais como unidades taxonômicas ao invés de unidades ontológicas.

Esta não era a concepção de Berzelius que imprimiu a sua própria visão e seu sentido de realidade aos radicais de Liebig, isto é, os radicais eram os componentes eletropositivos da sua teoria eletroquímica. De acordo com Berzelius, a substituição do hidrogênio pelo cloro no radical não era possível. Apoiado no trabalho de Bunsen, em 1843, com o radical cocodil – $C^4H^{12}As^2$, Berzelius modificou a teoria dos radicais, de modo que ela pudesse acomodar a substituição.

Ele usou a idéia de Gerhardt de “compostos copulados”¹⁵² para explicar o ácido acético e o tricloroacético que tinham sido o ponto central da teoria de Dumas. De acordo com a teoria dos compostos copulados ou conjugados de Berzelius,¹⁵³ existiam dois tipos de combinação química: a eletroquímica e a por cópula. Para Berzelius, ácido

¹⁵² Gerhardt considerava que todo composto, que se formava a partir de duas substâncias com eliminação de água e se decompunha nos seus constituintes originais, quando em contato com a água, como, por exemplo, os ésteres, era um composto copulado.

¹⁵³ Ann. Phys., 1846, LXVIII, 161-188.

acético era metil copulado com ácido oxálico. Há também uma idéia importante contida na concepção teórica de Berzelius, isto é, a presença de uma parte ativa e uma parte inativa, na mesma molécula. (PARTINGTON, 1964, p. 371).

Nos anos 1840, o número de combinações por cópula se multiplicou nos escritos de Berzelius, o que provocou, segundo Kekulé,¹⁵⁴ a destruição de um aspecto importante da teoria dos radicais, isto é, sua habilidade para classificar. Para Berzelius, a classificação não era tão importante quanto descobrir a constituição racional.¹⁵⁵

Poucos permaneceram fiéis ao desejo de determinar a constituição verdadeira dos compostos orgânicos, entre os quais estava Kolbe, que conduziu uma série de pesquisas, nos anos 1840, com o objetivo de corroborar a concepção de Berzelius sobre a constituição dos ácidos orgânicos. Esta série de pesquisas incluiu a demonstração de que a cópula C^2Cl^6 do ácido tricloroacético¹⁵⁶ podia formar compostos copulados com outros ácidos, além do ácido acético, a conversão de cianetos de alquila a ácidos graxos pela ação de álcalis e a eletrólise de ácidos para obter “radicais de hidrocarbonetos livres”¹⁵⁷ e dióxido de carbono. Estas pesquisas e descobertas foram diretamente inspiradas nas concepções constitucionais de Berzelius e as descobertas experimentais de Kolbe foram, por sua vez, o estímulo para sua própria extensão da teoria da cópula, em 1850.

A principal diferença, entre a teoria de Berzelius e a de Kolbe, era que para Kolbe a substituição era um fato aceito e ele não fez objeção à presença de cloro ou de oxigênio nos radicais orgânicos, seu caráter elétrico poderia ser mascarado sob determinadas circunstâncias.¹⁵⁸ A concepção de Berzelius de radical como alguma coisa ao lado de componentes eletronegativos fora abandonada, pois não era mais possível definir estritamente o caráter elétrico dos componentes.

Kolbe acreditava que as suas descobertas, as de Frankland e as de outros haviam demonstrado a presença do radical metil, como tal, no ácido acético. Propôs,

¹⁵⁴ Kekulé, 1859 citado por Fisher (1973b, p. 224).

¹⁵⁵ Berzelius, 1843-1848 citado por Fisher (1973b, p. 224).

¹⁵⁶ A fórmula correspondente atual é CCl_3 .

¹⁵⁷ Na realidade, eram obtidos alcanos ou parafinas.

¹⁵⁸ Kolbe, 1851 citado por Fisher (1973b, p. 226).

então, que o radical acetil C^4H^3 era na verdade $(C^2H^3)C^2$.¹⁵⁹ Neste último, os quatro carbonos não tinham a mesma função, sendo C^2 o ponto exclusivo de ação para os poderes da afinidade do oxigênio e do cloro.

Cumpra observar que na tradição da teoria dos radicais, estes não eram apenas unidades, mas unidades subordinadas e sua constituição interna podia ser ignorada, o que, neste momento, não era mais possível. Supor que o outro componente do ácido acético era o ácido oxálico, como Berzelius fizera, requeria postular uma cópula análoga para os compostos aparentados ao ácido acético como o aldeído acético, a acetamida e outros.

Kolbe, mais comprometido com a classificação do que Berzelius, não aprovou esta multiplicação de cópulas e se virou para outra hipótese, isto é:

Um radical acetil realmente existe nos compostos acéticos, porém não deve, contudo, ser considerado como um grupo de quatro equivalentes de carbono e três equivalentes de hidrogênio, os quatro equivalentes de carbono possuindo funções iguais, mas deveria ser visto como formado por dois equivalentes de carbono e etil como o adjunto:



De acordo com Kolbe, nos três ácidos: benzóico, acético e tricloroacético:

Os radicais contêm o termo C^2 , constituindo o ponto real de ataque dos poderes da afinidade dos elementos negativos enquanto os adjuntos são apenas diferentes. Nesse ponto, a função de parte subordinada desempenhada pelos adjuntos pode ser outra vez notavelmente apreciada, comparada com a função desempenhada pelo corpo (conjunto) ao qual eles (adjunto) estão conectados e a pequena influência, comparativamente, que exercem sobre a natureza dos compostos que apresentam radicais conjugados.¹⁶¹

Em sua discussão da substituição no adjunto, Kolbe se aproximou do tratamento dado à substituição por Laurent na sua teoria do núcleo fundamental e do núcleo derivado.

¹⁵⁹ O número de carbonos aparece dobrado, pois o peso adotado é 6. Trata-se de CH_3 e de $(CH_3)C$ com $C = 12$. Kolbe manteve a notação dos equivalentes até 1870. (ROCKE, 1984, p. 235).

¹⁶⁰ Kolbe, 1851 citado por Rocke (1984, p. 234).

¹⁶¹ Kolbe, 1851 citado por Fisher (1973b, p. 227).

Kolbe identificou três tipos de radical: os homólogos do hidrogênio, os homólogos do acetil e os homólogos do etileno. O objetivo de Kolbe não era o de construir uma classificação sistemática, mas identificar os radicais que realmente existiam e por este motivo ele não reuniu as três séries.

Seguindo a sugestão de Liebig, em 1856, Kolbe adotou a concepção de que os ácidos orgânicos podiam ser considerados como compostos derivados do CO^2 por substituição de um equivalente do oxigênio por um equivalente do radical orgânico. Isto resultou em um artigo, publicado em 1860, no qual Kolbe atacava a teoria dos tipos de Gerhardt.

A teoria constitucional de Kolbe, assim como a teoria dos tipos de Gerhardt, se apoiava na identificação de um átomo central, que era o foco do comportamento químico do composto. Da mesma forma que a teoria dos tipos, a teoria constitucional não teve sucesso taxonomicamente, pois o centro de ataque podia variar muito em um composto complexo e um alto grau de julgamento subjetivo era necessário para designar um composto a uma taxonomia particular.

Kolbe foi capaz de prever a síntese de alcoóis secundários e terciários com seu sistema, o que demonstrava a capacidade heurística deste.

6.3 Do Álcool ao Éter

O artigo, *Results of a Research on Aetherification*, de Williamson sobre a constituição do éter apareceu em 1850.¹⁶²

*** [From *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, [3] vol. xxxvii., (1850), pp. 350-356.]**
† Communicated by the Author ; having been read before the British Association at Edinburgh August 3, 1850.

Figura 40 – Referência do artigo de 1850 de Williamson

¹⁶² *Philosophical Magazine*, [3] 37 (1850), 350-356.

Segundo Benfey, este artigo descreve o que se pode precisamente denominar de um experimento crucial, uma vez que o artigo nos revela como Williamson chegou a conclusão sobre qual era a fórmula correspondente ao álcool e a correspondente ao éter. Williamson desejava produzir alcoóis superiores e projetou um método para substituir hidrogênio por etil no álcool etílico, entretanto, ele obteve éter comum. A reação química envolvida, de acordo com as idéias expressas na teoria da substituição, pode ser esquematizada da seguinte forma:

- Álcool + potassa → produto A
- Produto + etil-iodo → Produto B

De acordo com o artigo de Williamson, *Results of a Research on Aetherification*, há duas possibilidades para a fórmula do álcool:

Na primeira, o álcool tem fórmula C^2H^6O e um átomo de álcool pesa 23, para $O=8$ e $C=6$ e $H=1/2$. Para formar o éter, dois átomos de álcool são necessários, de modo que um toma C^2H^4 do outro e libera H^2O .

Na segunda, o álcool tem fórmula $C^4H^{10}O$. H^2O e pesa 46. Contém éter e água.

Na primeira, temos a fórmula baseada na teoria unitária de Laurent e na segunda a fórmula binária na teoria dos radicais de Liebig.

Williamson desejava saber qual das duas expressões é a correta. De acordo com a representação reproduzida do original por T. Benfey em *From Vital Forces to Structural Formulas*. (BENFEY, 1975, p. 52-53).

Para o primeiro caso temos a reação representada na figura 41:

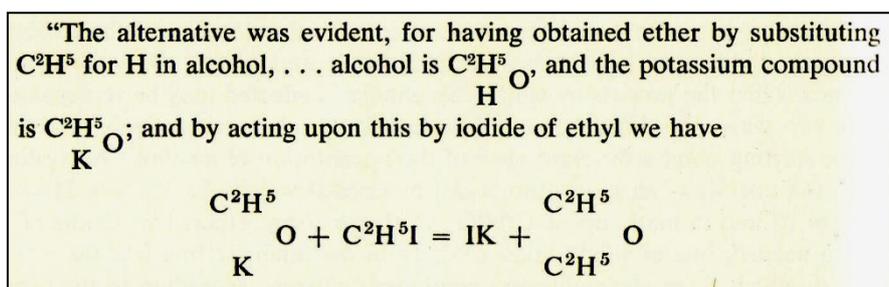


Figura 41 – Reação do álcool, de acordo com Laurent, 1850

Na primeira visão, álcool é realmente água na qual metade do hidrogênio foi substituído por C^2H^5 . Éter é água quando os dois hidrogênios são substituídos por C^2H^5 , de acordo com as fórmulas tipo exibidas na figura 42.

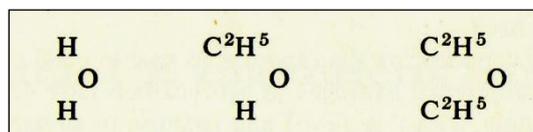


Figura 42 - Fórmulas tipo água para o álcool e para o éter

Pela segunda teoria temos: o composto com potássio contém éter e potássio que se separa, e é substituído por C^4H^{10} , conforme figura 43.

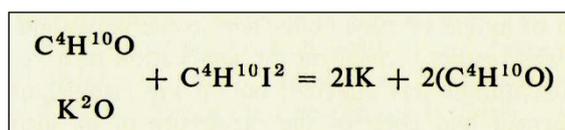


Figura 43 – Reação do álcool, de acordo com Liebig, 1850

A diferença entre as duas teorias é que na primeira a substituição se dá na molécula como um todo formando um só produto orgânico e na segunda a substituição ocorre só no K^2O , formando dois produtos orgânicos, neste caso, iguais, ou um com dois oxigênios.¹⁶³

Williamson então propôs um segundo experimento para eliminar uma das teorias, a partir de uma síntese assimétrica, que resultaria em dois produtos orgânicos diferentes para a teoria de Liebig. A reação representada por T. Benfey para a síntese assimétrica pode ser observada na figura 44.

¹⁶³Neste caso era um éster, até então incluído nos éteres. Pela descrição de Williamson em seu artigo, ele obteve um éster.

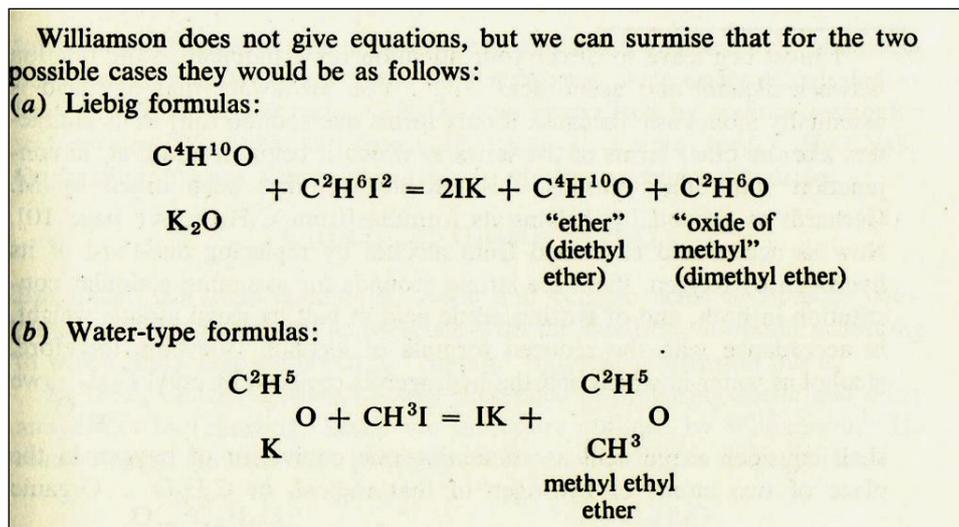


Figura 44 – Reações propostas por Benfey, de acordo com Liebig,

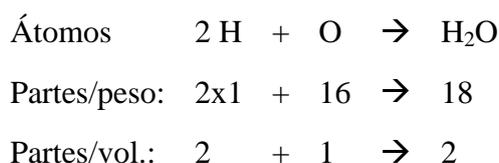
Williamson estendeu o experimento para ácidos e predisse a possibilidade de obter o anidrido acético por substituição do hidrogênio do ácido acético por $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}$. De acordo com Williamson: “se dois átomos de hidrogênio na água podem ser substituídos por otila¹⁶⁴ (etil-oxigênio), deveríamos ter anidrido do ácido acético”. (WILLIAMSON, 1902, orig.1850, p. 16).

Em 1852, Gerhardt obteve o anidrido seguindo as orientações de Williamson. A teoria da substituição e as teorias do tipo e da estrutura eram extraordinariamente bem sucedidas em produzir e predizer novos resultados, incluindo a síntese de dezenas de milhares de compostos nas próximas décadas. (NYE, 1993, p. 67).

As investigações de Williamson sobre os éteres conduziram-no à sua teoria do “tipo água”, assim como a prova experimental de que a água era H_2O e não HO , o que levou à adoção das fórmulas de dois volumes, ao reconhecimento da hipótese de Avogadro, pois no sistema de dois volumes os gases hidrogênio e oxigênio são considerados diatômicos, e conseqüentemente ao uso do peso 16 para o oxigênio e não de 8.

Se a fórmula da água é H_2O , a proporção de combinação entre os átomos de hidrogênio e de oxigênio e a reação é representada como se segue:

¹⁶⁴ Atualmente corresponde ao radical acetil.



A síntese de Williamson forneceu evidências para a posterior concepção unitária de moléculas e para a idéia de que oxigênio poderia unir dois radicais. O artigo também é significativo por oferecer uma generalização da noção casual de Williamson da basicidade de átomos e de radicais. Odling sugeriu que o “valor de substituição” de um átomo podia ser representado por um número apropriado de aspas a direita do símbolo do elemento: **H'**, **O''**, **N'''**. Bases complexas, assim como, ácidos podiam ser representadas pela substituição em uma ou mais moléculas de água. O tipo água foi estendido para “tipos múltiplos de água”. O ácido fosfórico, por exemplo, teria a seguinte fórmula: (ROCKE, 1984, p. 252).

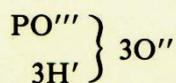


Figura 45 – Fórmula tipo do ácido fosfórico

Na teoria de Williamson estas fórmulas podiam ser interpretadas como a representação de uma molécula composta de átomos unidos, porém Odling e Gerhardt não estavam muito convencidos a este respeito. Odling sugeriu as duas fórmulas para o ácido hipossulfúrico e de acordo com o seu critério somente a segunda fórmula para o ácido hipossulfúrico podia ser interpretada no sentido unitário, uma vez que nesta, o tipo múltiplo mantinha-se unido por átomos ou grupos de átomos que fossem capazes de substituir mais do que um átomo de hidrogênio. (ROCKE, 1984, p. 252).

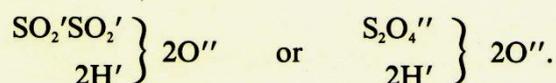


Figura 46 – Fórmula tipo do ácido hipossulfúrico

Williamson claramente expressou a idéia de equilíbrio químico como um balanço entre dois conjuntos de moléculas nas quais alguns átomos ou radicais (sem carga) podem existir livremente por curtos períodos de tempo nos artigos *Results of a Research on Etherification* e *Suggestions for a Dynamics of Chemistry Derived from the Theory of Etherification*. (NYE, 1993, p. 116).

A síntese foi amplamente reproduzida em outras sínteses durante os anos 1850, fornecendo evidências adicionais para a adoção da reforma de Gerhardt-Laurent dos pesos atômicos e moleculares, levando a consolidação dos pesos atômicos sugeridos por Cannizzaro no congresso de 1860. Como consequência, a maioria das fórmulas (fórmulas de quatro volumes) deveria ser dividida por dois.

O papel central de Williamson na “Quiet revolution” dos anos 1850 é incontestável e seu artigo de 1850 influenciou o pensamento de químicos e físicos sobre o grau e o tipo de movimento dos átomos na molécula, assim como, sobre o movimento da molécula como um todo como veremos com Clausius em 1857.

6.4 O Conceito de Estrutura Química

Em 1854, a pesquisa de Kekulé com a formação do ácido tioacético foi desenvolvida para apoiar a concepção de Williamson de que o radical do ácido acético era o radical oxigenado otila C^2H^3O e não, como Kolbe mantinha, o radical acetila $(C^2H^3)C^2$.

Kekulé preparou pentassulfeto de fósforo para sintetizar compostos orgânicos com o enxofre tomando o lugar do oxigênio, uma vez que os dois eram dibásicos e o H_2S era análogo ao tipo H_2O . Kekulé pretendia estender a analogia de sulfetos e mercaptans aos éteres e alcoóis, respectivamente, o que significava prever a possível existência de análogos de enxofre às séries correspondentes com o oxigênio.

Kekulé usou pentassulfeto e trissulfeto de fósforo como reagentes, que, devido à afinidade do fósforo pelo oxigênio, deveriam agir sobre o oxigênio do composto orgânico, substituindo-o por enxofre de modo análogo ao cloreto de fósforo. Concluiu que o oxigênio do tipo era substituído por um equivalente de enxofre ou por dois equivalentes de cloro.

No esquema presente no artigo de 1854, figura 47, observam-se os produtos formados quando o álcool reage com o reagente que contém enxofre e quando o álcool reage com o reagente que contém cloro. O mesmo ocorre para a reação do ácido acético com os mesmos reagentes.

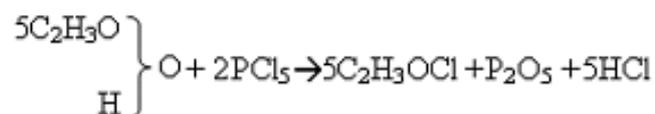
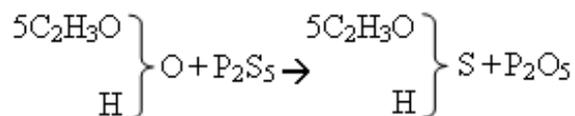
| Water type | Hydrogen sulphide type | Hydrochloric acid type |
|--|---|---|
| $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{O}$ | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{S}$ | 2HCl |
| Alcohol $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{O}$ | Mercaptan $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{S}$ | Ethyl chloride and hydrochloric acid $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$ |
| Acetic acid $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{O}$ | Thiacetic acid $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{S}$ | Chlor-ethyl and hydrochloric acid $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}, \text{Cl} + \text{HCl}$ |

Figura 47 – Esquema de Kekulé para as reações de 1854

Kekulé parece ter apreendido o real significado do conceito de valência durante estes estudos sobre a reação do ácido acético com pentassulfeto de fósforo, na qual se obtém o ácido tioacético, e do ácido acético com pentacloreto de fósforo, na qual se produz cloreto de etila. Com essa analogia, Kekulé tomou consciência da diferença na capacidade de combinação. É evidente da sua observação que com o pentacloreto de fósforo o produto é quebrado, enquanto com o pentassulfeto de fósforo isso não acontece. Empregando os pesos atômicos de Gerhardt, ele concluiu que “o enxofre, como o oxigênio, é dibásico, de modo que um átomo é equivalente a dois átomos de cloro”.¹⁶⁵

As equações químicas correspondentes em cada caso são:

¹⁶⁵ Kekulé, 1854 citado por Ihde (1970, p. 222).



Segundo Kekulé, “a quantidade de enxofre equivalente a dois átomos de cloro não era divisível”¹⁶⁶ e o átomo de oxigênio também era indivisível, mas equivalente a dois átomos de hidrogênio ou cloro. Foi a partir desta conclusão que Kekulé reivindicou a prioridade na teoria da valência, a despeito do seu artigo ter sido publicado dois anos depois do artigo de Frankland de 1852.

Cabe ressaltar, entretanto, que “as regras de Frankland se referiam à capacidade de saturação dos equivalentes, enquanto, para Kekulé, o aspecto central de um átomo dibásico não era que ele se combinava com dois (quando oposto a um ou a três) outros átomos. um átomo dibásico reunia os dois átomos com os quais ele se combinava. Esta concepção não pode ser aplicada a equivalentes”. (FISHER, 1974, p. 35).

Se Kekulé foi além de Gerhardt e tornou explícito, o que era implícito nas fórmulas de Gerhardt, isto é, que oxigênio difere de cloro em combinar-se e reunir dois átomos de hidrogênio ou radicais análogos, o que em outras palavras significa ser dibásico, ele não foi particularmente surpreendente. Um dos aspectos centrais da teoria da estrutura, no entanto, é que nenhum átomo é central e que nenhum grupo pode ser identificado como um radical.

A teoria dos tipos fornecia um meio de classificar compostos orgânicos, com seus quatro tipos: o tipo amônia, o tipo água, o tipo hidrogênio e o tipo cloreto de hidrogênio. Em todos eles, a idéia teórica é a substituição do hidrogênio por um átomo ou grupo de átomos. Contudo, ela não fornecia a chave de classificação dos radicais. Quando os pesos atômicos e moleculares corretos foram usados, as fórmulas dos

¹⁶⁶ Kekulé, 1854 citado por Fisher (1974, p. 35).

radicais foram examinadas e puderam ser ordenadas formando uma série homóloga. A diferença entre os membros sucessivos das séries era o grupo CH_2 , como por exemplo, na série metil, etil, propil, butil, etc.

As sínteses assimétricas de Williamson com os éteres e as pesquisas decorrentes destas sínteses feitas por outros químicos tornou a existência dessas séries mais provável nesse período.

Os princípios de classificação foram resumidos como se segue:

- De acordo com o núcleo fundamental e o núcleo derivado de Laurent.
- De acordo com os tipos.
- De acordo com as séries homólogas.

Este critério tornou-se a base para dois grandes sistemas de classificação dos compostos orgânicos: o de Gmelin e o de Beilstein. (BENFEY, 1975, p. 58).

Os hidrocarbonetos eram classificados de acordo com o tipo hidrogênio – H_2 , no qual um átomo de hidrogênio era substituído por um radical e de acordo com este ponto de vista o gás dos pântanos pertencia ao tipo hidrogênio, por substituição do hidrogênio pelo radical metil. O tipo metano foi proposto primeiramente por Odling em 1855, no artigo *On the Constitution of the hydrocarbons*. Odling simplesmente propôs que clorofórmio era um derivado do metano, uma vez que ele podia ser preparado deste último e que os dois compostos eram análogos, entretanto, o metano era classificado como pertencente ao tipo hidrogênio e o clorofórmio como pertencente ao tipo cloreto de hidrogênio.¹⁶⁷

Deve-se observar que não havia nenhuma incoerência na proposta de Odling e que o “tipo” visava atender, sobretudo, às questões de classificação.

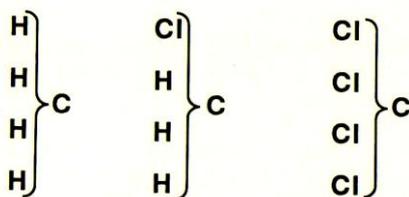
Em um artigo de 1857, *Ueber die s.g. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale*,¹⁶⁸ Kekulé estabeleceu a tetravalência do carbono com a seguinte justificativa: “O mais simples composto de C com um elemento do primeiro

¹⁶⁷ As fórmulas atuais para: Metano= CH_4 e clorofórmio= CHCl_3 .

¹⁶⁸ Sobre as ligações denominadas casadas e a teoria dos radicais poliatômicos. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1858, 104 (2), 129-150.

grupo (isto, é com um elemento monoatômico), com H ou Cl, por exemplo, é consequentemente CH^4 e CCl^4 ” (BENFEY, 1975, p. 74).

No artigo de 1857, Kekulé rompe com a tradição que Gerhardt tinha estabelecido e se afasta da classificação estabelecida por Gerhardt, que era baseada na função química do composto, expressa em termos do átomo que era o centro da ação química. No tipo metano ou gás dos pântanos, os quatro hidrogênios são igualmente importantes. A classificação estabelecida por Kekulé foi a primeira baseada na tetravalência do carbono e um precursor de sua teoria estrutural. “Sua importância para o futuro desenvolvimento de suas idéias estava limitada ao fato de que ela foi sua primeira tentativa para fundamentar uma classificação somente na capacidade de combinação mecânica do carbono”. (FISHER, 1974, p. 38). Com o tipo metano era possível incluir em uma mesma classificação o metano, o cloreto de metila e o tetracloreto de carbono, respectivamente, conforme as fórmulas tipo representadas:



Kekulé considerou que as moléculas consistiam em uma “justaposição contígua” de átomos. Átomos simples ou radicais poliatômicos (polivalentes) serviam para unir outros átomos ou radicais dependendo da quantidade de afinidade (valência) dos vários componentes. Os átomos podiam ser monoatômicos (H, Cl, Br, K), diatômicos (S, O), triatômicos (N, P, As) ou tetratômicos (C). Cadeias grandes e complexas poderiam ser formadas seguindo essas regras de valência. (ROCKE, 1981, p. 31).

A questão do carbono foi investigada quase simultaneamente por Friedrich August Kekulé e Archibald Scott Couper (Escócia, 31/03/1831 – 11/03/1892). Em um artigo de 1858, *Ueber die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und ueber die chemische Natur des Kohlenstoffs*,¹⁶⁹ Kekulé reafirmou

¹⁶⁹ *Sobre a constituição e as metamorfoses das ligações químicas e sobre a natureza química do carbono.* Annalen der Chemie und Pharmacie, 1858, 106, 129-159.

que o carbono era tetratômico, isto é, apresentava quatro “unidades de afinidade”, pelas quais ele poderia unir-se a quatro elementos monoatômicos como o hidrogênio ou a dois elementos diatômicos como o oxigênio. Contudo, mais relevante foi acrescentar que o carbono poderia usar uma das suas afinidades para se unir a outro carbono, isto é, que o carbono apresentava a possibilidade de formar cadeias. “O carbono é tetratômico, [...] ele se combina consigo mesmo”.¹⁷⁰

De acordo com esta perspectiva o esqueleto de carbono tornou-se a base dos compostos orgânicos.¹⁷¹ A teoria de cadeias carbônicas fornecia uma explicação para as séries homólogas que Gerhardt havia introduzido.

Kekulé escrevia frequentemente C_2 devido à notação aceita na Alemanha e sua concepção de tipo era diferente da concepção de Gerhardt, isto é, sua concepção é mecânica, embora seu átomo de carbono duplo se unisse a quatro grupos monovalentes de átomos.

Questões que envolviam mecanismos diferentes de reação indicavam que os radicais não podiam mais ser tratados como corpos simples. Fenômenos como isomeria e polimorfismo pareciam demonstrar que o arranjo dos átomos em uma molécula devia afetar as propriedades dos compostos. Os químicos não podiam mais ficar indiferentes à maneira como os átomos elementares estavam unidos nos corpos compostos e a constituição do “radical” deveria ser considerada. Seja o que Kekulé chamou de “constituição”, Kolbe de “pontos de ataque da afinidade” ou Butlerov, posteriormente, de “estrutura”, o fato é que se tornava necessário conhecer o arranjo dos átomos.

Como escreveu Kekulé em 1858:

Pelo contrário, acredito que devemos estender nossas considerações às constituições dos próprios radicais, que devemos determinar as relações dos

¹⁷⁰ Kekulé, 1858 citado por Nye (1996, p. 130).

¹⁷¹ Couper, que trabalhava com Wurtz no laboratório de Paris, havia desenvolvido essencialmente a mesma teoria que Kekulé, porém seu trabalho só foi publicado poucas semanas após o deste último. Couper expressou as ligações de afinidade por linhas retas como são representadas atualmente as ligações químicas. Diferentemente, Kekulé usou diagramas que não se mostraram convenientes para uma visualização da estrutura real. (LEICESTER, 1971, p. 185). O artigo de Kekulé e o de Couper pretendiam mostrar que um conhecimento maior sobre as fórmulas dos compostos orgânicos poderia ser obtido de modo melhor a partir de um estudo dos elementos constituintes e seu modo de combinação do que do estudo dos radicais.

radicais entre si e que devemos derivar a natureza dos radicais, assim como dos seus compostos, da natureza dos elementos.¹⁷²

A idéia de Kekulé sobre a constituição dos compostos orgânicos, baseada na atomicidade dos elementos, representava um nítido movimento do intelecto para o interior de pequenas moléculas invisíveis. Este movimento também foi observado na Física. Em 1857, Rudolf Clausius, professor de Física do Instituto Politécnico de Zurique, publicou um artigo denominado *Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen*¹⁷³ como veremos no capítulo **A Hipótese Atômica na Física**. (ROCKE, 1981, p. 32).

Kekulé desenvolveu a idéia de que um átomo de carbono pode usar uma das suas quatro unidades de afinidade para se unir a outro átomo de carbono, formando uma cadeia. No mesmo artigo de 1858, Kekulé afirmou que, no caso de dois carbonos, a valência aparente era seis e não oito, pois uma das valências de cada carbono era satisfeita pela combinação de carbono com carbono, e nesse caso essas duas valências não estariam disponíveis para outros átomos. Kekulé usou a palavra “esqueleto” em 1858. (NYE, 1996, p. 130).

Ele havia proposto que uma unidade de afinidade das quatro de cada carbono se unia a outra unidade de afinidade das quatro de outro carbono, para explicar as cadeias carbônicas e não via nenhuma razão, pela qual mais de uma unidade de cada carbono não pudessem ser combinadas entre os mesmos átomos de carbono, como elas se combinavam, sem dúvida, entre oxigênio e carbono e entre nitrogênio e carbono. (PALMER, 1959, p. 11).

Kekulé desenvolveu a teoria da insaturação entre 1861 e 1864, período em que estudou a reatividade dos ácidos málico, maleico e fumárico. Com essa suposição, ele podia manter constante a valência quatro do carbono.

Em uma molécula, nas posições onde os átomos de hidrogênio estão faltando, duas unidades de afinidade do carbono não estão saturadas. Há, portanto, uma vacância nestas posições. Isto explica a excepcional facilidade com que estas substâncias deficientes se combinam com hidrogênio ou bromo. As unidades livres de afinidade do carbono tentam se saturar e, então, preencher

¹⁷²Kekulé, 1858 citado por Rocke, (1981, p. 32).

¹⁷³Sobre o tipo de movimento que denominamos calor.

as vacâncias. Pode-se supor do mesmo modo que dois átomos de carbono se mantêm unidos por duas unidades de afinidades, cada um, o que é outra forma da mesma idéia.¹⁷⁴

Kekulé entendia que a valência de um elemento devia ser fixa e que possuía valor máximo de quatro unidades como nos elementos carbono e silício. Ele teve dificuldades em aplicar seu princípio de valência constante a outros elementos. Durante a formação de qualquer composto, todas as unidades de afinidade eram completamente utilizadas para formar as ligações químicas, e não havia, segundo ele, unidades de afinidade livres. Para acomodar compostos nos quais o elemento se apresentava com capacidades de combinação maiores e “salvar” a noção de valência fixa, Kekulé criava hipóteses *ad-hoc*, como, por exemplo, sugerir a diferenciação entre compostos atômicos e compostos moleculares. Esse foi o caso do pentacloreto de fósforo **PCl₅**, que ele escrevia como **PCl₃.Cl₂**. Em outra ocasião, diante de compostos nos quais o mercúrio se mostrava monovalente e supondo o mercúrio diatômico, ele acomodou a valência fixa indicando que nesse caso o metal saturava uma de suas valências com outro átomo de mercúrio, isto corresponde a **Hg₂Cl₂** e não a **HgCl**.

A primeira edição do seu *Lehrbuch der Organischen Chemie* apareceu em junho de 1859. Nele, Kekulé introduziu a famosa “fórmula salsicha”¹⁷⁵ para ilustrar sua discussão verbal sobre a constituição dos compostos orgânicos. A partir dos anos oitocentos e sessenta, o desenvolvimento da noção de estrutura, baseada no conceito de valência,¹⁷⁶ permitiu explicar a natureza dos compostos aromáticos tomando como referência a estrutura do benzeno, que foi proposta, em 1865, por Kekulé, no artigo *Sur la constitution des substances aromatiques*.¹⁷⁷

À medida que vários átomos de carbono se combinam entre si, eles podem se reunir de modo que uma das quatro afinidades de cada átomo se sature

¹⁷⁴ Kekulé, 1862 citado por Ramberg (2003, p. 41).

¹⁷⁵ No semestre de inverno de 1857-1858, Kekulé fez uma série de conferências sobre Química orgânica. Na sua última conferência deste período – *Constituição e Classificação dos Compostos Orgânicos*, Kekulé aparentemente pela primeira vez usou a fórmula gráfica que apresentou mais tarde no *Lehrbuch*. (FISHER, 1974, p. 38).

¹⁷⁶ Valência corresponde ao termo Atomicidade, empregado na época e que significava poder de combinação.

¹⁷⁷ Kekulé publicou o artigo, *Sur la constitution des substances aromatiques*, primeiro no Bulletin de la Société Chimique de Paris, 1865, 3, 98-110; logo em seguida, publicou na Alemanha o artigo *Untersuchungen über aromatische Verbindungen*, no Liebigs Annalen der Chemie, 1866, 137, 129-136.

sempre por uma afinidade do átomo vizinho. Foi assim que eu expliquei as séries homólogas e em geral a constituição das substâncias graxas.

Ou pode-se admitir mesmo que vários átomos de carbono se reúnam e se combinem de forma alternada por uma e por duas afinidades...

Se o primeiro modo explica a composição das substâncias graxas, o segundo explica a constituição das substâncias aromáticas ou ao menos do núcleo que é comum a todas.

Com efeito, seis átomos de carbono combinando-se segundo essa lei de simetria formarão um grupo, que terá ainda oito afinidades não saturadas, se considerado como uma cadeia aberta. Se, porém, admite-se que os dois átomos que terminam essa cadeia se combinam entre si, se terá uma cadeia fechada possuindo ainda seis afinidades não saturadas.¹⁷⁸

No mesmo artigo de 1865, Kekulé apresentou sua fórmula salsicha para representar em 1 uma cadeia aberta, em 2 uma cadeia fechada, em 3 o benzeno, em 4 o benzeno clorado e em 5 o benzeno diclorado, como mostra a figura 48.

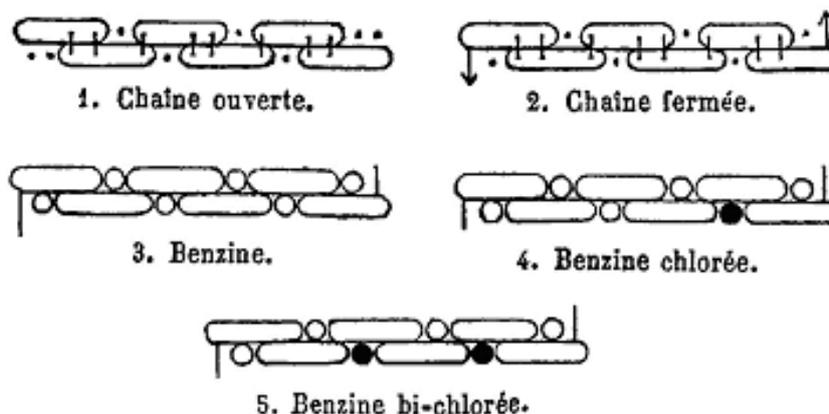


Figura 48 – Fórmulas “salsichas” desenvolvidas por Kekulé

Sua distinção entre “átomos do radical” (o esqueleto de carbono em si e todos os átomos ligados direta e completamente a ele) e “átomos do tipo” (átomos ligados indireta ou incompletamente ao esqueleto) se tornou mais clara por meio de suas fórmulas gráficas.

Kekulé reafirmou seu ponto de vista de que radicais e tipos eram conceitos meramente relativos e convencionais, mutuamente complementares. Reagentes

¹⁷⁸ Kekulé, 1865 citado por Taton (1961, p. 330).

diferentes poderiam agir sobre uma mesma molécula de modos distintos, revelando diferentes aspectos de sua constituição. Uma substância poderia ser pensada como pertencente a mais de um tipo ou como contendo diferentes radicais constituintes. Uma reação revelaria uma relação simples tipo-radical que poderia ser resumida em uma fórmula racional, isto é, uma fórmula sugerindo os grupos atômicos revelados pelas reações químicas. Várias fórmulas diferentes poderiam ser usadas para uma dada substância, dependendo da reação específica ou propriedade da substância que estivesse em discussão. Kekulé distinguia sua concepção de fórmula racional provisória, derivada das reações químicas, da crença (de Kolbe, por exemplo) de que as fórmulas absolutas de constituição, expressando os grupos reais de átomos, fossem a própria meta da química teórica.

De acordo com Fisher (1974, p. 43- 46), Kekulé atingiu a teoria estrutural inserido no escopo da teoria dos tipos de Gerhardt, enquanto Couper chegou à teoria estrutural reagindo contra a mesma teoria. O principal objetivo da teoria dos tipos de Gerhardt era a classificação e segundo Gerhardt a verdadeira constituição dos compostos orgânicos era desconhecida e incognoscível. Enquanto Kekulé aceitava esta restrição, Couper considerava-a destrutiva. Para Couper, a principal meta da Química era a constituição dos compostos orgânicos e suas fórmulas estruturais eram tentativas para representar tais constituições. Para Kekulé, a classificação era a expressão mais geral da Química teórica e seu principal objetivo. Consequentemente são seus escritos sobre taxonomia que revelam os objetivos do seu trabalho teórico. No seu *Lehrbuch der Organischen Chemie*, em 1859, Kekulé ampliou os princípios taxonômicos que ele mesmo empregou, no seu artigo de 1858, na classificação.

De forma ideal, a classificação daria a mesma ênfase as transformações, funções químicas e relações genéticas, porém a dificuldade surge neste ponto, pois como Gerhardt havia apontado, um simples composto poderia ter tantas fórmulas racionais quanto transformações e para propósitos classificatórios, uma escolha entre essas deveria ser feita, adotando-se critérios pragmáticos, portanto, a classificação não podia ser absolutamente objetiva.

Uma classificação ideal expressaria igualmente bem, tanto a função química (tipos), quanto às relações genéticas (radicais), porém uma síntese dos dois modos de classificação não era possível. Para um propósito geral e certamente para a descrição de

compostos individuais, Kekulé preferiu uma classificação de acordo com os radicais de hidrocarbonetos, enfatizando as relações genéticas.

- Os radicais foram divididos em três classes, expressas pelas fórmulas-gerais: C_nH_{2n} – alifáticos, $C_{n+3}H_{2n}$ – derivados do benzeno e $C_{n+6}H_{2n}$ – derivados do naftaleno.
- Estas classes eram subdivididas em subclasses de acordo com a basicidade dos radicais que elas continham.
- Estas subclasses, radicais de hidrocarbonetos, foram discutidas primeiro. Seguiram as subclasses do radical oxigenado em ordem crescente de conteúdo de oxigênio (grupos).
- Nos grupos, que podem ser ainda descritos através da fórmula geral, os compostos foram discutidos em ordem crescente de conteúdo de carbono (séries homólogas).

A classificação foi baseada, então, nos hidrocarbonetos, dos quais todos os compostos orgânicos podem ser derivados por substituição. Como tal, a classificação é comparável àquela de Laurent de 1844, o que era admitido por Kekulé. As tentativas de classificação anteriores, de acordo com radicais ou com tipos, fracassaram, pois algumas vezes não é adequado considerar uma grande porção do composto como um todo inerte. Kekulé, na sua classificação, foi cuidadoso em definir exatamente a constituição interna do radical, considerando cada átomo ao diferenciar os compostos orgânicos. Baudrimont, em 1833, já havia investido contra esta prática de agregar grupos de átomos como radicais, ao afirmar que em um composto todos os átomos são significativos. (FISHER, 1974, p. 47).

Por alguns anos, o uso da teoria da estrutura se resumiu a classificar os compostos de acordo com os seguintes princípios: a partir de regras conhecidas, de acordo com as quais o carbono combina-se consigo mesmo e com outros elementos, era possível determinar as basicidades dos radicais e as fórmulas gerais as quais eles correspondiam. Atualmente, a teoria da estrutura não é prioritariamente uma ferramenta taxonômica, seu uso é principalmente constitucional. Ela nos permite prever as propriedades de um composto, uma vez que sua estrutura molecular seja conhecida.

Kekulé também distinguia “átomo químico”, “átomo físico” e “arranjos” ou, mais precisamente, entre os aparentes arranjos atômicos deduzidos das propriedades

químicas e o verdadeiro arranjo físico dos átomos na molécula. O primeiro estava bem dentro do território da ciência positiva e o segundo não, ou ao menos ele não era acessível por meio do estudo das reações químicas apenas. Os dois poderiam ser idênticos, porém não havia nenhum meio de verificar isso. Suas “fórmulas de reação” pretendiam claramente expressar as ligações entre os átomos, exatamente como elas claramente derivavam das considerações de valência.

No artigo *On Some Points of Chemical Philosophy*, de 1867, Kekulé rejeitou explicitamente a utilidade para os químicos da hipótese de átomos físicos, “tomando a palavra no seu sentido literal de partículas indivisíveis da matéria”. (KEKULÉ, 1867, p. 304). Reafirmou a distinção entre “átomo químico” e “átomo físico”, identificando o primeiro com “aquelas partículas da matéria que não sofrem nenhuma divisão posterior nas metamorfoses químicas”.

Kekulé assim se manifestou:

Como um químico, contudo, considero a suposição de átomos, não apenas aconselhável, mas também absolutamente necessária na Química [...] declaro minha crença na existência de átomos químicos, desde que o termo seja compreendido para denotar aquelas partículas da matéria que não sofrem posterior divisão nas metamorfoses químicas. (KEKULÉ, 1867, p. 304).

Ele já havia se recusado a identificar a molécula química com a molécula física quando Cannizzaro, em 1860, havia proposto essa identidade. Kekulé estava entre aqueles que achavam incerto tomar a menor unidade das reações químicas – a molécula, como uma espécie que possuía uma existência autônoma na natureza.

O conceito de Gerhardt de “fórmula de reação” incluía uma firme negativa da possibilidade de determinar as constituições químicas. O uso de Kekulé do mesmo termo meramente enfatizava as bases empíricas e a situação provisória de tais determinações. Outros químicos da época também faziam distinções semelhantes entre fórmula de constituição química e física. (ROCKE, 1981, p. 34).

Alexandre Butlerov, químico russo, foi quem enfatizou o fato de que havia apenas uma fórmula absoluta para um dado composto, ao contrário das fórmulas racionais que Gerhardt e outros haviam usado, e que dependiam das várias reações dos compostos. Ele afirmou que o estudo físico das moléculas, ao invés do estudo químico de reações, era o melhor meio para conquistar um conhecimento sobre a constituição das moléculas. Butlerov foi capaz de descobrir os alcoóis terciários e de explicar e

prever os numerosos casos de isomeria de constituição dos esqueletos de hidrocarbonetos possuindo o mesmo número de átomos de carbono. Butlerov introduziu o termo “estrutura química” em 1861, em um congresso de Química em Speyer, na Alemanha, (LEICESTER, 1971, p. 185) no qual apresentou sua famosa comunicação: *Algumas reflexões considerando a estrutura química dos compostos*. O ponto central desse artigo era a sua firme opinião de que o conceito de atomicidade ¹⁷⁹ podia conduzir a uma teoria perfeitamente geral e consistente da constituição dos compostos químicos.

Prosseguindo com a suposição de que existe em cada átomo químico apenas uma quantidade específica limitada de força química (afinidade), com a qual ele participa na formação dos corpos, eu designaria essa coesão química ou a maneira das ligações mútuas dos átomos em um corpo composto pelo nome de estrutura química.

A regra familiar que diz que a natureza da molécula é determinada pela natureza, quantidade e arranjo dos seus componentes elementares, poderia então temporariamente ser enunciada da seguinte forma: a natureza química de uma molécula é determinada pela natureza e quantidade de seus componentes elementares e por sua estrutura química. ¹⁸⁰

Butlerov sugeriu que sua concepção de estrutura química levaria a fórmulas que são verdadeiramente racionais, de modo que apenas uma fórmula absoluta seria possível para uma dada substância. Definiu estrutura química como “coesão química” ou “o modo das ligações mútuas dos átomos em um composto” ou “o modo pelo qual os elementos estão quimicamente conectados” ou como “a distribuição da ação da afinidade dos átomos em uma molécula” ou ainda, em 1863, como “a maneira da [...] coesão química de átomos individuais formando um corpo complexo” e, em 1864, como “a sequência de ação mútua – a maneira da ligação química mútua dos átomos elementares em uma molécula”. (ROCKE, 1981, p. 36-37).

De modo moderno, Butlerov definiu estrutura química como o modo pelo qual os átomos estão quimicamente unidos para formar moléculas. Para Butlerov, “a idéia de estrutura química surge diretamente do conceito de valência”. ¹⁸¹

A aceitação de uma valência variável para Butlerov está implícita a partir da idéia da utilização completa ou incompleta da afinidade do elemento. Butlerov dividia

¹⁷⁹ O termo atomicidade era usado no lugar do termo valência.

¹⁸⁰ Butlerov, 1861 citado por Rocke, (1981, p. 35).

¹⁸¹ Butlerov, 1864-6 citado por Rocke, (1981, p. 37).

todos os elementos em dois grupos: um formado pelos elementos de valências pares e outro pelos elementos de valências ímpares. De acordo com essa divisão, os elementos com valências pares poderiam existir como espécies isoladas fora de um composto. (KUZNETSOV, 1980, p. 53).

Em um artigo de 1863, *Ueber die verschiedenen Erklärungsweisen einiger Fälle von Isomerie*¹⁸² (Sobre as diferentes maneiras de esclarecer alguns casos de isomeria), Butlerov introduziu o termo “ligação química”. Houve uma confusão inicial sobre o significado e a abrangência dos termos ligação química e valência. A valência se estabeleceu como uma característica do corpo químico e a ligação química como uma consequência externa a ele. Para Butlerov, valência era a força contida no elemento, que poderia ser totalmente ou parcialmente convertida e se transformar na ligação química.

A teoria estrutural foi, sem dúvida, bem sucedida ao fornecer um conjunto de axiomas para classificar e organizar o grande e crescente número de compostos orgânicos, todavia na sua forma inicial, também provocou o surgimento de curiosidades teóricas. O sucesso da teoria para resolver as questões químicas relacionadas com a isomeria se apoiava no princípio da valência, mas o que era valência realmente?

Williamson, em 1869, na sua defesa da teoria atômica se referiu a valência como “valor atômico” (WILLIAMSON, 1869, p. 331), porém este valor ou número não tinha um significado físico. Postular um carbono tetravalente ou um oxigênio divalente suscitava a questão física de como a afinidade podia ser dividida em quatro ou menos partes. A afinidade química era uma força, cuja existência era conhecida, somente, pelos seus efeitos, mas qual era a sua origem exata?

Outra curiosidade provocada pela aplicação das regras de valência foi a introdução do que hoje denominamos ligações múltiplas, para explicar o fenômeno experimentalmente identificado da insaturação. A idéia de Kekulé de afinidades insaturadas de certa maneira violava a tetravalência do carbono e o processo de saturação mútua podia ser determinado pela necessidade de preencher as duas valências vagas. A dificuldade em representar as diferenças conhecidas entre compostos isômeros,

¹⁸² Butlerov, 1953, citado por Kuznetsov, (1980, p. 48).

insaturados ou não, desafiou a teoria estrutural e revelou seus limites, como ocorreu com os isômeros ditos absolutos, atualmente denominados de estereoisômeros.

7 A QUÍMICA EM TRÊS DIMENSÕES

Quando van't Hoff introduziu a idéia de que o átomo de carbono tinha a forma física de um tetraedro, iniciou-se uma terceira transformação fundamental na Química teórica, durante a qual esta realidade química construída cuidadosamente foi reunida à realidade física, o que levou os químicos a interpretar aquelas mesmas fórmulas químicas no sentido físico verdadeiro. Ao fazer isto, eles transformaram as fórmulas estruturais de imagens simbólicas em imagens icônicas. (RAMBERG, 2003).

No início do século XIX, na medida em que os químicos aceitaram a lei das proporções fixas e definidas, se supôs que as propriedades físicas e químicas de uma substância se relacionavam diretamente com a sua composição. A correlação entre propriedades e composição foi sendo enfraquecida por uma série de fenômenos observados no primeiro terço do século XIX, tais como alotropia, isomorfismo, polimorfismo, polimeria e isomeria.

A idéia de que arranjos corpusculares poderiam afetar ou mesmo determinar as propriedades da matéria remonta aos antigos atomistas e esteve bem representada no século XVII. Em consonância com o pensamento mecanicista, especulações desse tipo reapareceram no início do século XIX. Em 1808, por exemplo, Wollaston especulou sobre a apresentação de arranjos atômicos em três dimensões:

A teoria atômica não poderia permanecer satisfeita com o conhecimento dos pesos relativos de átomos elementares, porém deveria ser completada por uma concepção geométrica do arranjo das partículas elementares nas três dimensões da extensão sólida.¹⁸³

¹⁸³ Wollaston, 1808, citado por Nye, (1993, p. 97).

Em 1812, Davy pensava que “pode-se descobrir finalmente que a matéria é a mesma em essência, diferindo apenas no arranjo de suas partículas”. (ROCKE, 1984, p. 169).

Arranjos atômicos diferentes foram invocados muito cedo como explicação para anomalias na correlação propriedade – composição. Assim, Biot e Thenard sugeriram essa explicação estrutural para justificar o dimorfismo do carbonato de cálcio (calcita e aragonita) ¹⁸⁴ e Davy, por ocasião da combustão do diamante, em 1814, ficou completamente convencido de que as diferenças nas formas alotrópicas do carbono eram o resultado dos arranjos diferentes de suas partículas últimas. ¹⁸⁵

Em 1811, Gay-Lussac divulgou que açúcar, amido e goma arábica apresentavam composição idêntica e em 1814, no artigo *Mémoire sur l'iode*, (GAY-LUSSAC, 1814) sugeriu que o “arranjo das *moléculas* em um composto tem a maior influência nas suas propriedades”. (ROCKE, 1984, p. 169). Segundo Frické, foi o fenômeno da isomeria que converteu Gay-Lussac ao atomismo. (FRICKÉ, 1976, p. 285).

Gay-Lusac não foi o único a explicar o fenômeno da isomeria a partir de arranjos diferentes das partículas constituintes. Davy, por exemplo, também fez algumas hipóteses nesse sentido. Em 1818, Chevreul definiu, como uma só substância, aquelas que apresentam composição e arranjo idênticos e, em 1823, afirmou que os casos conhecidos de isomeria deviam ser explicados por “diferentes arranjos dos seus átomos elementares ou dos seus átomos compostos ou partículas”. (ROCKE, 1984, p. 169).

Durante a segunda década do século, o número de compostos diferentes com composição idêntica aumentou, e, em 1830, após revisar os resultados de Liebig e Wöhler sobre os ácidos tartárico e racêmico, de mesma composição, Berzelius empregou a expressão “corpos isômeros” para designar os ácidos em questão. Em 1831, Berzelius afirmou que compostos com a mesma composição podiam apresentar propriedades químicas e físicas diferentes, fenômeno que chamou de isomeria, estabelecendo uma distinção entre este fenômeno e o que, em 1832, denominou polimeria. (PARTINGTON, 1964, p. 258). Os isômeros contêm o mesmo número de

¹⁸⁴ Biot e Thenard, 1807, citado por Rocke, (1984, p. 168).

¹⁸⁵ Davy, 1814, citado por Rocke, (1984, p. 168).

átomos em arranjos diferentes, o que poderia explicar a diferença nas propriedades. Berzelius também definiu os fenômenos de metameria e alotropia, introduzindo esta denominação em 1832 e em 1840 respectivamente.¹⁸⁶

Como foi visto no capítulo **O Atomismo de Dalton**, Dalton também tentou expressar as diferenças entre isômeros através de arranjos diferentes dos mesmos átomos como suas representações para a albumina e para a gelatina, na figura 18.

Em 1831, Dumas definiu isômeros como “substâncias que têm a mesma composição química, mas que apresentam características que nos permitem distingui-los”. (DUMAS, 1831, p. 332-33). Dumas listou três tipos de rearranjo “molecular” envolvidos no fenômeno isomeria. O aspecto interessante nestes tipos era o caráter gradativo do fenômeno.

No primeiro tipo, os isômeros apresentavam o mesmo peso molecular, as mesmas propriedades químicas, mas propriedades físicas diferentes. Era o caso, por exemplo, das formas alotrópicas de um elemento. No segundo tipo, o rearranjo molecular era mais pronunciado e as propriedades químicas dos isômeros também eram diferentes. No terceiro tipo, o rearranjo molecular era ainda mais pronunciado e não só as propriedades químicas e físicas mudavam como o próprio “peso atômico” mudava. Dumas incluía neste terceiro tipo os compostos cujas proporções relativas dos elementos constituintes eram as mesmas, por exemplo, os vários hidrocarbonetos cuja razão carbono/hidrogênio fosse a mesma, independente do seu peso molecular, eram chamados de isômeros. Nestes, os elementos constituintes estavam presentes em maior ou menor grau de condensação. Naftaleno e paranaftaleno, por exemplo, formavam um grupo de isômeros, pois ambos continham carbono e hidrogênio na proporção de 5:2 e, como três volumes do primeiro correspondiam a quatro do segundo, a isomeria se explicava pelo menor ou maior empacotamento. Outro exemplo se refere ao gás olefiante e isobutileno, cujos constituintes carbono e hidrogênio estavam presentes em ambos na proporção de 1:1. Como as fórmulas correspondentes eram C^2H^2 e C^4H^4 ,¹⁸⁷

¹⁸⁶ Não corresponde ao significado atual de metameria. Corpos realmente de constituição binária em que uma das partes muda-se prontamente, como por exemplo: $SnO + SO^3$ em $SnO^2 + SO^2$. O moderno significado de metameria foi dado por Kekulé.

¹⁸⁷ O C^4H^4 foi descoberto por Faraday. É também denominado de hidrogênio bicarburetado.

a proporção é dada em volumes ou átomos. (KAPOOR, 1969, p. 47). O conceito de radicais complexos de Dumas foi mais tarde obtido, a partir de um modelo de isômeros como este, o que resultou na classificação de uma série completa de compostos. (KAPOOR, 1970, p. 27).

Esta última categoria de rearranjo envolvia também compostos binários quando seus constituintes últimos sofriam alterações evidentes. Dumas se refere a estes últimos como suportes para a sua teoria de constituição binária, pois “as propriedades dos corpos citados mostram que eles são formados de diferentes binários, mas tendo a mesma composição elementar”. (DUMAS, 1831, p. 334).

A questão referente aos hidrocarbonetos isômeros é importante, pois estimula Dumas a verificar a condição de isômeros para séries de elementos químicos como cloro, bromo e iodo, e determinar se entre estes os pesos são múltiplos inteiros de algum valor como ocorre com os hidrocarbonetos do terceiro tipo: “Vemos que o peso do *átomo* permanece o mesmo ou se multiplica por um número simples”. (DUMAS, 1831, p. 334). Esta investigação vai de encontro à hipótese de Prout de que todos os elementos eram constituídos por hidrogênio, que era a partícula primordial, como veremos no capítulo **As teorias concorrentes e os Debates atômicos**. Dumas, entre 1859 e 1869, se envolveu bastante com esta hipótese e apontou o exemplo dos hidrocarbonetos que parecia corroborar a hipótese.

7.1 Cristalografia e Química

Durante a primeira metade do século XIX, a tradição cristalográfica francesa influenciou a forma da Química Orgânica francesa, oferecendo um *insight* para determinar o arranjo dos átomos em moléculas. Essa tradição foi iniciada no século XVIII por René-Just Haüy e Jean-Baptiste Romé de l’Isle.

Nos anos 1830, Baudrimont sugeriu que o arranjo dos átomos em uma molécula poderia ser revelado pela forma cristalina. Laurent, nos anos 1840, considerou a sugestão de Baudrimont e criou a mais significativa associação da cristalografia com a Química Orgânica, inferindo analogias detalhadas entre o campo da estrutura do cristal e a estrutura molecular.

Uma série de produtos de reações de substituição era do mesmo tipo molecular e, portanto, de acordo com Laurent, deveria possuir o mesmo radical fundamental

interno, que, por sua vez, deveria ser perceptível na estrutura cristalina. Esses radicais internos eram análogos para cristais isomórficos, nos quais a substituição não alterava a unidade fundamental que dava a molécula sua propriedade química principal.

Pasteur, apoiado nesta tradição químico-cristalográfica, tomou para objeto de sua tese em física no ano de 1847 a polarização rotatória de líquidos e a relação entre atividade óptica e forma cristalina - *Mémoire sur la rotation qui peut exister entre la forme cristalline et la composition chimique, et sur la cause de la polarisation rotatoire* . Sua hipótese original, sugerida inicialmente por Laurent, era que compostos com a mesma forma cristalina teriam a mesma atividade óptica. Começou, então, a estudar as diferentes formas cristalinas que os sais do ácido tartárico exibiam.

O ácido tartárico era conhecido desde o séc. XVIII e preparado a partir de resíduos sólidos remanescentes da fermentação de uvas, sais de tartarato, que se depositavam nos tonéis de vinho. Era utilizado na medicina e na produção de tinturas. O ácido paratartárico só chamou a atenção dos químicos nos anos 1820 quando Gay-Lussac ¹⁸⁸ afirmou que este ácido apresentava a mesma composição do ácido tartárico comum. O ácido paratartárico possuía propriedades físicas diferentes e também podia ser convertido em sais como o seu isômero para o estudo das formas cristalinas.

Em 1844, Biot leu para a Academia de Ciências a seguinte nota do cristalógrafo germânico Eilhard Mitscherlich:

O paratartarato e o tartarato duplo de sódio e amônio têm a mesma composição química, a mesma forma cristalina, com os mesmos ângulos, o mesmo peso específico, a mesma dupla refração, e conseqüentemente, os mesmos ângulos entre os eixos ópticos. Dissolvidos em água, sua refração é a mesma, mas o tartarato dissolvido gira o plano da luz polarizada e o paratartarato é indiferente, como M. Biot determinou para toda a série deste gênero de sais. Todavia, neste caso, a natureza e o número de átomos, seu arranjo e suas distâncias são as mesmas nos dois corpos comparados. ¹⁸⁹

O que Mitscherlich anunciou, em 1844, foi sua descoberta de uma exceção, pois os sais de tartarato e paratartarato conhecidos mostravam a despeito de sua idêntica composição química, diferentes formas cristalinas e diferentes propriedades físicas.

¹⁸⁸ Gay-Lussac, 1828, citado por Partington, (1964, p. 751).

¹⁸⁹ Mitscherlich, 1844, citado por Pasteur, orig.1848, (1922, p. 63).

Como nos tantos outros casos de isomeria, estas diferenças eram atribuídas aos diferentes arranjos de átomos idênticos nos isômeros.

Como insistiu Mitscherlich, “neste caso, eram duas substâncias que diferiam no seu efeito sobre a luz polarizada, mesmo, a despeito da identidade na natureza, no número, no arranjo e nas distâncias dos átomos”.¹⁹⁰

Esta declaração significava uma contestação à definição que Chevreul havia proposto em 1818 para espécies químicas: “Espécies de corpos compostos são idênticas quando a natureza, a proporção e o arranjo dos elementos são os mesmos”.¹⁹¹ Pelo critério de Chevreul, os dois sais seriam a mesma substância.

Pasteur, influenciado pela concepção de “isomorfismo por aproximação”¹⁹² de Laurent, com quem trabalhara na École Normale, desenvolveu sua pesquisa sobre o isomorfismo e dimorfismo, inicialmente, para um grupo de oito tartaratos. Mantendo a tradição de Haüy, Laurent considerava as formas cristalinas como uma expressão externa da estrutura interna. Quando as substâncias tinham formas cristalinas aproximadamente semelhantes, Laurent supunha que elas deviam ter em comum um radical fundamental, um hidrocarboneto interno que determinava as características básicas da forma cristalina aparente. Este radical, e a forma cristalina a ele associada, poderiam então ser modificados dentro de certos limites pela adição de moléculas de água ou de ácidos. Tais substâncias eram ao mesmo tempo isomórficas e dimórficas a despeito das diferenças sutis na sua forma cristalina. Elas podiam ainda ser consideradas amplamente isomórficas e estas sutis diferenças na forma cristalina só poderiam surgir provavelmente nos detalhes das bordas externas e das extremidades de um cristal.

Seguindo o esquema de Laurent, Pasteur deu especial atenção ao número de moléculas de água de cristalização de cada um deles e às faces modificadas e bordas

¹⁹⁰ Mitscherlich, 1844, citado por Pasteur, orig. 1860, (1922, p. 323).

¹⁹¹ Chevreul, 1823 citado por Pasteur, orig. 1860, (1922, p. 323).

¹⁹² Concepção do fenômeno de isomorfismo menos rígida, que abrange substâncias com formas cristalinas com pequenas diferenças. Estas pequenas diferenças na forma cristalina, geralmente surgiam apenas nos detalhes das bordas externas e das extremidades do cristal. A despeito destas pequenas diferenças na forma cristalina, as substâncias podiam ser consideradas amplamente isomórficas. (GEISON e A., 1988, p. 12).

cada cristal (hemiedria).¹⁹³ De acordo com Laurent, compostos com fórmulas químicas análogas e o mesmo número de moléculas de água de cristalização deveriam ter formas cristalinas idênticas.

No curso dessa investigação, Pasteur incluiu outros tartaratos e os agrupou de acordo com suas anomalias. No terceiro grupo do seu caderno de anotações, encontravam-se os dois compostos citados na nota de Mitscherlich. A correlação inicial de Pasteur foi entre a quantidade de água de cristalização e a forma cristalina. Os dois sais não possuíam a mesma quantidade de água de cristalização, apesar da mesma forma cristalina.

De acordo com a concepção teórica de Laurent, essa diferença deveria vir expressa em pequenas assimetrias nas faces dos cristais. A existência de hemiedria à direita e à esquerda serviria para fornecer uma distinção cristalográfica entre o tartarato duplo de sódio e amônio com oito moléculas de água de cristalização e o paratartarato duplo de sódio e amônio com duas moléculas de água de cristalização. Ao verificar essa condição para o tartarato e para o paratartarato, Pasteur percebeu que todos os cristais de tartarato de sódio e amônio eram hemiédricos e assimétricos numa mesma direção e que o paratartarato apresentava parte dos cristais hermiédricos e assimétricos numa direção e a outra parte com hemiedria e assimetria na direção oposta. Provavelmente, no processo de identificação destas diferenças, Pasteur começou a considerar a possibilidade de uma relação entre atividade óptica e hemiedria (assimetria) cristalina. (GEISON e A., 1988, p. 30).

Pasteur concluiu que a inatividade óptica do paratartarato decorria do fato de ser ele uma mistura de dois sais opticamente ativos que eram imagens especulares um do outro, suas atividades ópticas opostas, quando combinadas, se compensavam anulando o efeito observável.

¹⁹³ Gabriel Delafosse, outro representante da tradição de Haiüy, enfatizou a hemiedria cristalina no curso que Pasteur fez sob sua orientação na École Normale. Outros químicos e mineralogistas já haviam chamado a atenção para os efeitos da água de cristalização na forma do cristal.
Hemiédrico = Cristal que tem metade das partes semelhantes a uma forma cristalina, em vez de todas.

7.2 Os Isômeros Absolutos

O conceito de isômeros no “sentido absoluto” tornou-se o termo preferido durante os anos 1860 para compostos isoméricos que desafiavam a diferenciação pelos axiomas da teoria estrutural. Os isômeros, mencionados por Kekulé, que exemplificam isso foram os ácidos maleico e fumárico.¹⁹⁴ Estes eram derivados por desidratação de outro ácido orgânico descoberto em frutas, o ácido málico. Em uma série de artigos entre 1861 e 1864, Kekulé analisou a reatividade desses compostos e tentou estabelecer suas fórmulas racionais. A fórmula racional do ácido málico foi obtida sem problemas, porém as fórmulas dos ácidos fumárico e maleico, obtidos por remoção de água do ácido málico, não satisfaziam as quatro valências do carbono.

Os ácidos em questão se comportavam como se as afinidades dos átomos de carbono estivessem insaturadas, isto é, esses ácidos rapidamente reagiam incorporando hidrogênio para formar o ácido succínico e se combinavam com ácido bromídrico ou bromo para formar respectivamente ácido bromo-succínico e ácido dibromo-succínico,¹⁹⁵ o que significa que as valências dos átomos de carbono foram completadas. Em 1862, Kekulé propôs uma explicação possível para essas afinidades usadas pelo hidrogênio ou bromo que ficou conhecida como a teoria da “vacância”:

Em uma molécula, nas posições onde os átomos de hidrogênio estão faltando, duas unidades de afinidade do carbono não estão saturadas; há, portanto, uma vacância nestas posições. A excepcional facilidade com que esta substância se combina com hidrogênio ou bromo é explicada pela sua deficiência em saturar suas afinidades. As unidades livres de afinidade do carbono tentam se saturar e então preencher as vacâncias.¹⁹⁶

E acrescentou em uma nota o que ficou conhecido como ligação dupla:

Naturalmente, pode-se supor, do mesmo modo, que os átomos de carbono são impelidos juntos, tal que os dois átomos de carbono se ligam com duas unidades de afinidade. Isto é apenas outra forma da mesma idéia.¹⁹⁷

¹⁹⁴ Ácidos fumárico e maleico de fórmula $C_4H_4O_4$ e ácido málico de fórmula $C_4H_6O_5$.

¹⁹⁵ $C_4H_5O_4Br$ e $C_4H_4O_4Br_2$.

¹⁹⁶ Kekulé, 1862, citado por Ramberg, (2003, p. 41).

¹⁹⁷ Kekulé 1862, citado em Ramberg, (2003, p. 41).

Em 1867, usando o conceito de dupla ligação e afinidades livres, Kekulé foi capaz de oferecer fórmulas racionais para o ácido maleico e fumárico que explicavam sua isomeria. A remoção de água dos átomos de carbono adjacentes levaria a vacâncias em cada carbono. Essas vacâncias poderiam se saturar mutuamente produzindo uma dupla ligação. Se os grupos da água fossem ambos removidos do mesmo átomo de carbono, as vacâncias seriam incapazes de se saturarem e permaneceriam em um carbono. Devido a sua maior habilidade para absorver hidrogênio, o ácido maleico continha duas afinidades livres, enquanto o ácido fumárico continha uma dupla ligação.

198

A idéia de Kekulé de afinidades insaturadas violava a tetravalência do carbono, e não está claro que Kekulé tenha percebido ou estivesse preparado para admitir isto, pois o processo de saturação poderia ser impulsionado pela necessidade de preencher as duas valências vagas. Se poderia simplesmente imaginar que o carbono era trivalente nos ácidos maleico e fumárico, embora a custo de uma explicação plausível para a rápida adição do hidrogênio. A própria convicção de Kekulé de que o carbono era tetravalente tornou o postulado de ligações duplas ou afinidades livres um tanto *ad-hoc*.

A proposta de ligações múltiplas, contudo, salvava a valência constante do carbono e a idéia de uma dupla ligação tornou-se mais concreta e difícil de ignorar com a introdução da notação de Crum Brown. Crum Brown realmente supôs que o carbono era tetravalente e não permitiu qualquer vacância em suas notações. Ele representava os ácidos com a mesma estrutura designando-os como verdadeiros isômeros absolutos.

A resposta de Kekulé para o problema da insaturação não foi de modo algum definitiva e a fórmula racional dos ácidos insaturados foi considerada problemática até a aceitação da teoria de van't Hoff de que os dois isômeros continham uma dupla ligação e eram espacialmente diferentes.

O ácido láctico com seu comportamento dual, como ácido e como álcool, fez surgir outra questão importante relacionada ao fenômeno da isomeria. Em algumas reações, ele se comportava como um álcool, por exemplo, formava éteres e, em outras

¹⁹⁸ Atualmente, maleico corresponde ao isômero cis e fumárico ao isômero trans.

como ácido reagia com as bases formando sais. A tentativa para representar ambas as propriedades em termos de radicais ou em termos de tipos resultava em problemas para ambas as teorias, uma vez que as duas propriedades não poderiam ser expressas simultaneamente em uma ou em outra teoria.

No seu *Theorie der gemischten Typen*, de 1859, Wislicenus tentou encontrar um fundamento central entre as teorias dos Tipos e do Radical. Como Kekulé, desejava reconciliar as teorias, embora ele fosse firmemente adepto a muitas suposições da teoria dos tipos, ele queria uma ontologia mais sólida na qual as fórmulas químicas expressassem a unidade química. (RAMBERG, 2003, p. 43).

Wislicenus apresentou uma nova fórmula para o ácido láctico baseado na sua teoria dos tipos mistos. Todavia, ao tentar sintetizar esse composto a partir de etileno cloridrino, por meio de um cianeto intermediário, acabou por obter um isômero do ácido láctico. Wislicenus nomeou esse novo composto de ácido láctico etileno e o antigo de ácido láctico etilideno e sugeriu que a diferença entre os dois estava localizada no núcleo de carbono C_2H_4/H . Ele também sugeriu que os dois maiores radicais do ácido láctico, a carbonila - CO e o álcool - C_2H_4 , pudessem ser trocados de ordem para enfatizar ora a natureza ácida, ora a natureza alcoólica do ácido láctico, como pode ser observado na figura 49.

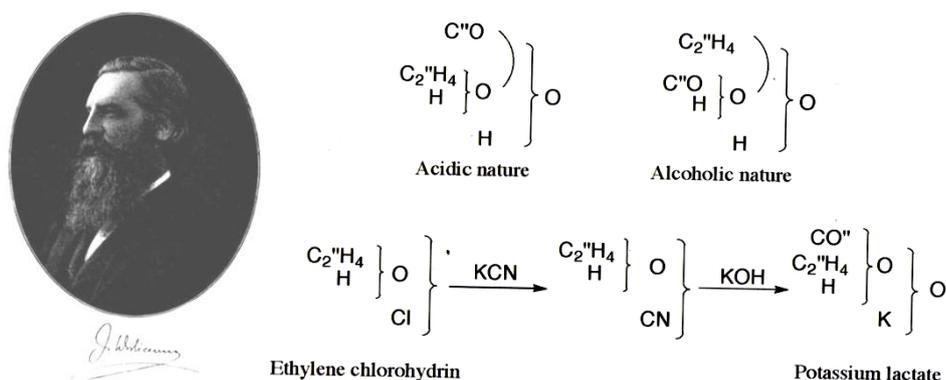


Figura 49 – Wislicenus e sua fórmula do ácido láctico

Wislicenus admitiu uma fraqueza inerente à habilidade da notação química para expressar todas as propriedades. Qualquer representação de moléculas, ele dizia, deve ser necessariamente parcial, figura deformada. Fisher afirma, em seu artigo sobre Wislicenus e o ácido láctico, que este já pensava em três dimensões em 1863. Fisher faz

esta afirmação a partir da seguinte citação de Wislicenus sobre as fórmulas para o ácido láctico que constam da figura 49.

As fórmulas do ácido láctico não indicam diferentes tipos de união, mas apenas um tipo de união de todos os componentes necessários [...] somente a sequência foi mudada, mas esta mudança permanecerá justificada, mesmo se nos tornássemos realmente familiarizados com o arranjo espacial dos átomos em um composto, porque nossas fórmulas podem ser no máximo figuras representadas em um plano. Todavia, se quisermos retratar todos os aspectos das propriedades visíveis de um corpo tomadas de diferentes perspectivas, muitas figuras pertencem a ele.¹⁹⁹

Wislicenus ainda era incapaz de representar visualmente as diferenças entre os isômeros etileno e etilideno, embora pudesse enfatizar o comportamento ácido e alcoólico do composto pela troca dos radicais em uma fórmula. A sua descoberta do isômero do ácido láctico foi divulgada entre os químicos ainda nos anos oitocentos e sessenta, e as novas fórmulas de Crum Brown (figura 50) puderam expressar a diferença entre os isômeros, precisamente, como uma diferença na posição do grupo hidroxila. (RAMBERG, 2003, p. 45).

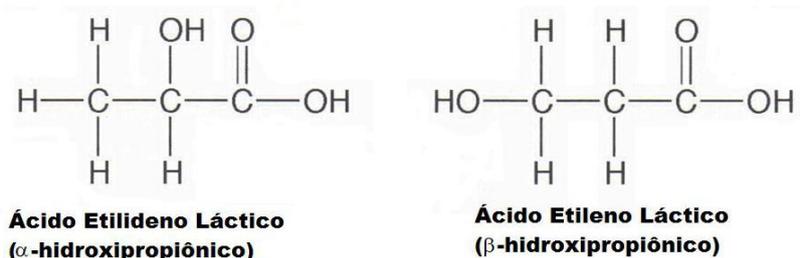


Figura 50 – Fórmulas de Crum Brown para representar os isômeros etileno e etilideno

Wislicenus, ao verificar a relação entre seus dois isômeros do ácido láctico e o ácido hidracrílico, preparado por Beilstein em 1862, concluiu que o ácido láctico etileno era idêntico ao ácido hidracrílico e que o ácido láctico etilideno era idêntico ao ácido paraláctico do extrato de carne, exceto pelo fato de que o ácido paraláctico era opticamente ativo enquanto o ácido láctico da fermentação não o era. Como suas fórmulas estruturais permitiam apenas dois possíveis arranjos de átomos, ambos

¹⁹⁹ Wislicenus, 1863, citado em Ramberg, (2003, p. 44).

contendo o grupo do ácido e o grupo do álcool,²⁰⁰ Wislicenus foi incapaz de descrever as diferenças entre o ácido paralático e o ácido láctico da fermentação. Não está claro o que fez Wislicenus medir a atividade óptica dos dois ácidos lácticos, porém ele usou esta diferença nas propriedades para concluir que os dois compostos eram diferentes e, portanto, isômeros.

Ele divulgou seu estranho resultado em setembro de 1869 no *Innsbrück Naturforscherversammlung*, no qual sugeriu publicamente que a causa do isomerismo poderia residir em uma diferença no arranjo espacial dos átomos. Este texto não existe mais, porém Kekulé, em um relato do encontro para a Sociedade Química Germânica, descreveu a essência da citação de Wislicenus como se segue: “Casos mais delicados de isomeria provavelmente seriam interpretados por concepções espaciais relativas a grupos de átomos, isto é por fórmulas-modelos”.²⁰¹

Dois meses mais tarde, Wislicenus fez uma comunicação mais precisa sobre o que significavam fórmulas-modelos no encontro *Chemische Harmonika* de Zurique e, embora nenhuma transcrição ou texto original exista, a única recordação do conteúdo de sua conferência se deve ao relatório de um estudante do laboratório de Zurique. A seguinte citação, muito conhecida, é frequentemente atribuída ao próprio Wislicenus e se é ou não realmente uma transcrição direta de trechos da conferência de Wislicenus, não se sabe, o conteúdo geral da sua fala permanece, porém, bastante claro e contém a primeira idéia vaga de como esses isômeros poderiam produzir diferentes propriedades ópticas.

Fatos como esses nos forçarão a explicar as diferenças entre moléculas isômeras de estruturas equivalentes pelas posições diferentes dos seus átomos no espaço e procurar idéias cabíveis sobre essas posições. Possivelmente uma exata determinação da densidade das modificações do ácido láctico trará à luz uma diferença na materialização espacial das moléculas; talvez o ácido paralático opticamente ativo, que o palestrante considera uma modificação do ácido láctico etilideno [...], não contenha todos os seus átomos arranjados no menor espaço possível.²⁰²

²⁰⁰ Acido 2-propanóico e ácido 3-propanóico.

²⁰¹ Kekulé, 1869, citado por Ramberg, (2003, p. 46).

²⁰² O. Meister, 1869, citado por Ramberg, (2003, p. 46).

Percebe-se que Wislicenus estava convencido de que algum tipo de causa física era necessário para explicar a diferença observada na rotação óptica.

Durante os anos seguintes, o problema teórico de Wislicenus se tornou mais urgente quando ele descobriu que o ácido láctico etileno não era idêntico ao ácido hidracrílico como ele pensara. Aparentemente se tratava do quarto isômero do ácido láctico.

Wislicenus comunicou seus resultados primeiramente à Sociedade Química de Zurique e, em 1872/73, submeteu seus resultados aos *Annalen* em dois longos e detalhados artigos, nos quais propôs várias fórmulas estruturais possíveis para os quatro isômeros do ácido láctico. Ele sugeriu inicialmente que o ácido hidracrílico e o ácido láctico da carne fossem estruturalmente semelhantes, porém excluiu esta hipótese, pois o ácido hidracrílico não é opticamente ativo. Wislicenus, com quatro isômeros e apenas duas possíveis fórmulas, concluiu:

Uma vez que reconhecemos a possibilidade de moléculas igualmente compostas, estruturalmente idênticas, mas com algo divergente em suas propriedades, isto não pode ser explicado exceto supondo que a razão para essa diferença se resume apenas a um tipo diferente de arranjo espacial dos átomos ligados em uma sequência fixa com outra.²⁰³

Wislicenus fez uma importante distinção entre dois conjuntos de causa e efeito. Primeiro, as propriedades químicas de uma substância eram expressas pela estrutura do composto ou pela sequência suposta de átomos unidos na sua constituição. Desvios no tamanho e forma das moléculas, independente da sequência da conexão de seus átomos, manifestavam-se em propriedades físicas diferentes, como a rotação óptica. Portanto, a natureza dos átomos e a sequência de suas conexões causavam o comportamento químico individual e as estruturas físicas das moléculas causavam suas características físicas individuais. (RAMBERG, 2003, p. 48).

As propriedades químicas de uma molécula são determinadas mais decisivamente pela natureza dos átomos que a constituem e pela sequência de combinação mútua destes átomos, a estrutura química da molécula [...]. Não menos justificada, parece-me, é a suposição de que diferenças no arranjo geométrico de moléculas quimicamente e estruturalmente idênticas, que inicialmente podem causar desvios no tamanho e forma da molécula, devem,

²⁰³ Wislicenus, 1873, citado por Ramberg, (2003, p. 47).

sobretudo, se tornar evidentes também nas propriedades físicas [...] tais como solubilidade, água de cristalização, forma do cristal, etc.²⁰⁴

Segundo Ramberg, paralelamente às dificuldades experimentais salientadas por Fisher no seu artigo *Wislicenus and Lactic Acid: The Chemical Background to van't Hoff's Hypothesis*, outra grande fonte de frustração de Wislicenus, considerando sua pesquisa com os isômeros do ácido láctico à luz dos obstáculos ontológicos e epistemológicos da química estrutural, foi a divisão epistemológica entre os conceitos de arranjo químico e arranjo físico dos átomos em uma molécula.

Pode-se supor que ocorreu uma mudança no pensamento de Wislicenus na medida em que ele vai confirmando a existência dos diferentes isômeros do ácido láctico. Em 1859, ele havia estabelecido que as fórmulas químicas não eram representações do mundo microscópico. Para Wislicenus, as fórmulas químicas poderiam ser apenas expressões de um conjunto de relações químicas. Não eram fórmulas de constituição e sim fórmulas de reação. Nessa época, ele se referia aos átomos da seguinte maneira:

Compreendo por átomos, não os átomos-físicos, isto é, não um corpo concreto, mas especificamente apenas a menor relação peso-volume na qual os elementos ou radicais entram em combinação uns com os outros, muito menos eu considero o conceito de uma molécula no sentido da hipótese atomística, mas, em vez disso, uma relação no sentido de Gerhardt.²⁰⁵

Como já foi dito, em 1869, Wislicenus admitiu que as fórmulas não informavam sobre o arranjo dos átomos em três dimensões e essa era a sua principal fraqueza: “Fatos como esses nos forçarão a explicar as diferenças entre moléculas isômeras de estruturas equivalentes pelas posições diferentes dos seus átomos no espaço e procurar idéias cabíveis sobre essas posições”.

Nas notas tomadas por Robert Gnehm de uma aula de Wislicenus no curso do Instituto Politécnico de Zurique em novembro de 1871, está escrito:

Nossas fórmulas são figuras em um plano, contudo as moléculas são corpos. Por exemplo, (Gnehm fornece a estrutura do etanol com a notação de Crum

²⁰⁴ Wislicenus, 1873 citado em Ramberg, (2003, p. 48).

²⁰⁵ Wislicenus, 1859 citado em Ramberg, (2003, p. 49).

Brown) nos fornece a sequência de átomos, porém não nos fornece o arranjo tri-dimensional dos átomos da molécula no espaço de modo algum. Ainda carecemos de indícios sobre a forma matemática da molécula, porém certas propriedades essenciais da molécula dependem destas propriedades espaciais, ao menos, por exemplo, o efeito da luz e a forma cristalina.²⁰⁶

Posteriormente, em 1873, sua distinção entre os dois mundos de propriedades físicas e químicas e seus conjuntos de causas diferentes revela que ele atribuiu um significado particular às fórmulas químicas. Wislicenus foi, certamente, entre seus contemporâneos, o que esteve mais próximo de conceder um novo nível de significado às estruturas químicas e, pode-se perceber claramente, no seu trabalho com o ácido láctico, a divisão epistemológica entre estrutura química e forma física. Sua relutância em reivindicar o conhecimento de uma forma física da molécula continuou até 1875, quando, pela primeira vez, tomou conhecimento da teoria de van't Hoff. De acordo com Ramberg, é possível que, antes de 1875, Wislicenus considerasse o significado das fórmulas químicas sob a forte influência de Kekulé e Butlerov.

Wislicenus classificou e nomeou vários tipos de isomerismo. Álcool propílico e iso-propílico,²⁰⁷ que diferem na posição do grupo hidroxila, eram um caso de isomeria de posição. Butano e isobutano, que diferem no esqueleto de carbono, eram um caso de isomeria de núcleo. Para a relação entre os dois pares do ácido láctico, sugeriu que seria mais bem indicado pelo termo geométrico. Ele escolheu o termo geométrico porque este transmitia o que ele acreditava ser a causa interna da diferença entre os isômeros e porque desejava distinguir sua teoria da teoria de Ludwig Carius.²⁰⁸

7.3 A Disposição dos Átomos no Espaço

Van't Hoff estudou Química na Escola Politécnica de Delft. Neste período, se interessou pela filosofia positivista de Augusto Comte e também pela História das Ciências Indutivas de Whewell. Ele se sentiu fortemente atraído pelo esquema das

²⁰⁶ Gnehm, citado por Ramberg, (2003, p. 49).

²⁰⁷ 1-propanol e 2-propanol respectivamente.

²⁰⁸ Carius usou o termo *isomerismo físico* em 1863 para descrever a diferença entre isômeros que pareciam idênticos estruturalmente e, explicou a diferença entre eles como “agregações diferentes de moléculas composta”. (RAMBERG, 2003, p. 48).

ciências de Comte em seu *Cours de Philosophie Positive*, em particular, a primazia que Comte dava à física-matemática. Segundo seu biógrafo Cohen, a necessidade matemática de van't Hoff o estimulou diretamente para um estudo formal da física, matemática e geometria analítica na Universidade de Leiden.

Completo sua formação em Química com Kekulé em Bonn do outono de 1872 até o ano seguinte. Concluiu seu curso em 1873 e, em seguida, foi para Paris estudar com Wurtz onde conheceu Le Bel. Em 1873, quando fazia seus exames para o doutorado em Utrecht, van't Hoff leu o artigo de Wislicenus sobre os isômeros dos ácidos lácticos, no qual ele reiterava a idéia de que a única diferença entre os isômeros do ácido se devia ao arranjo diferente dos átomos no espaço. De acordo com a própria explicação de van't Hoff mais tarde, foi neste período que ele concebeu a idéia do carbono tetraédrico para resolver a questão de Wislicenus.

Em 1874, van't Hoff (setembro) e Le Bel (novembro) publicaram, em separado, artigos sobre isomerismo óptico apoiado em considerações espaciais. Tanto van't Hoff quanto Le Bel estabeleceram que, quando o átomo de carbono está ligado a quatro átomos ou grupos diferentes, o que van't Hoff definiu como carbono assimétrico, os quatro grupos se orientam conforme os vértices de um tetraedro e podem ser arranjados de dois modos diferentes, sendo um modo a imagem do outro no espelho.

O artigo de van't Hoff, *Voorstel tot uitbreiding der tegenwoordig in de scheiunde gebruikte structuur-formules in de ruimte* (Propostas para desenvolver fórmulas estruturais no espaço usadas atualmente na Química), datado de 5 de setembro de 1874, foi impresso em Utrecht e financiado por seu pai.

No ano seguinte, publicou suas idéias em francês com o título *Sur les formules de structure dans l'espace* (HOFF, 1874)²⁰⁹ e, de forma mais extensa, no livro *La chimie dans l'espace*. Sua teoria do átomo de carbono assimétrico não chamou a atenção dos químicos, até que, por intermédio de Wislicenus, um aluno deste fizesse uma tradução do artigo para o alemão. Essa tradução foi publicada em 1877 com o

²⁰⁹ Esta tradução foi também publicada em uma versão resumida sem diagramas ou fórmulas no *Bulletin de la Société Chimique de France*, 23, 295-301, em março de 1875.

seguinte título: *Die Lagerung der Atome im Raume* (**A disposição dos átomos no espaço**).²¹⁰ Houve também uma versão em inglês por J. E. Marsh em 1891.

Van't Hoff repetidamente deu crédito a Le Bel pela mesma idéia. Em 1887, quando publicou seu *Dix années dans l'histoire d'une théorie*, mais uma vez, apontou que Le Bel chegara independentemente à mesma idéia, embora de modo mais abstrato.

No artigo de 1874, van' t Hoff propôs explicitamente a geometria do tetraedro: “a teoria estará de acordo com os fatos se nós considerarmos as afinidades do átomo de carbono dirigidas para os vértices de um tetraedro, do qual o próprio átomo de carbono ocupa o centro”. (HOFF, 1874). Na primeira parte do seu artigo, van't Hoff discutiu a relação entre o átomo de carbono assimétrico e a atividade óptica recorrendo a vários exemplos e demonstrando que os compostos de carbono que giravam o plano da luz polarizada apresentavam o carbono assimétrico.

Na figura 51, extraída de *Sur les formules de structure dans l'espace*, é possível observar em VII e VIII formas especulares do carbono tetraédrico para isômeros ópticos; em IX e X o modelo para dupla ligação em isômeros geométricos e em XI o modelo para tripla ligação.

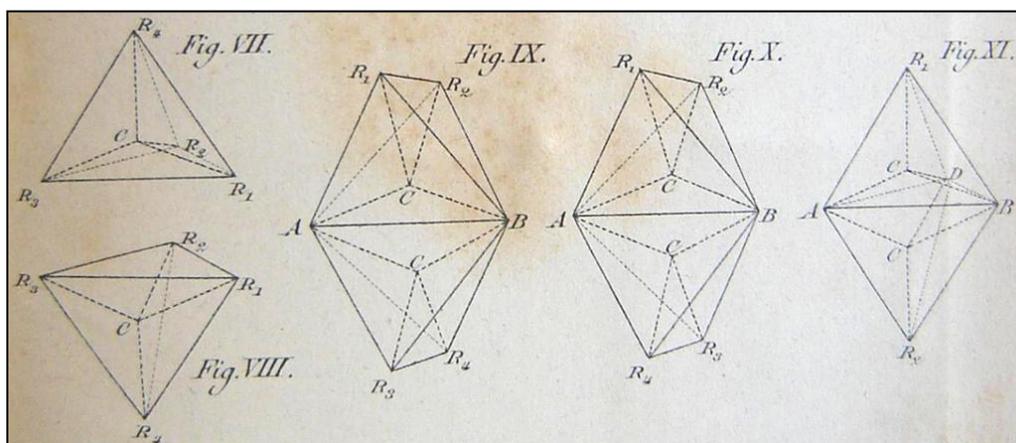


Figura 51 – Ilustrações de van't Hoff no artigo de 1874

²¹⁰Este título nos remete a outro título – *L'architecture du monde des atomes: dévoilant la structure des composés chimiques et leur cristallogénie* de M. A. Gaudin, publicado em 1873, cujo conteúdo pouco difere da sua teoria de 1828. Gaudin, em 1865, sugeriu que o gás dos pântanos devia estar na forma de um tetraedro e em 1869 exibiu arranjos diferentes de átomos no espaço na sua tentativa de explicar os isômeros ópticos do ácido tartárico, porém sem incorporar o conceito de valência. O livro mostra a firme crença de Gaudin na existência real dos átomos.

Pasteur, entre 1858 e 1860, já havia considerado possíveis estruturas moleculares assimétricas em três dimensões – “Estão os átomos [...] situados nos vértices de um tetraedro irregular?”. (NYE, 1996, p. 136). Pasteur correlacionou a atividade óptica com a forma assimétrica do cristal e propôs que moléculas opticamente ativas deviam ter arranjos atômicos não simétricos.

De fato sabemos que, por um lado, os arranjos moleculares dos ácidos tartáricos são dissimétricos e, por outro, são rigorosamente os mesmos, com a única diferença de apresentar as dissimetrias em direções opostas. Estão os átomos do ácido que desviam à direita agrupados de acordo com a espiral de uma hélice (orientada à direita), ou colocados nos vértices de um tetraedro irregular, ou dispostos de acordo com esta ou aquela arrumação dissimétrica determinada? Não somos capazes de responder estas questões, mas, não podemos duvidar que haja um grupo de átomos de acordo com uma ordem dissimétrica para uma imagem não superponível. Não é menos certo que os átomos do ácido que desviam à esquerda concretizem precisamente um grupo dissimétrico inverso desse grupo.²¹¹

A especulação de que átomos de um hidrocarboneto pudessem estar situados nos vértices de um tetraedro reapareceu, em 1862, com a sugestão de Butlerov de que a grandeza das forças de afinidade variava em diferentes direções definidas pelos eixos de um tetraedro²¹² e com Kekulé, em 1867, ao empregar um arranjo tetraédrico para as valências do carbono como uma melhoria às fórmulas em duas dimensões de Crum Brown a fim de explicar melhor as ligações triplas entre carbonos. Os dois tetraedros podem ser unidos por uma e mesma face, permitindo que as três valências apontadas para os vértices do tetraedro de um carbono se unam com as três valências do outro. Segundo T. Benfey, sabe-se que Kekulé tinha estudado cuidadosamente e anotado os artigos anteriores de Butlerov, de modo que a idéia de valências distribuídas tetraedricamente, com certeza, se originou com Butlerov. (BENFEY, 1975, p. 106).

A importância dos modelos de Kekulé, no pensamento de van't Hoff, tem sido considerada, uma vez que van't Hoff estudou em Bonn com Kekulé, e, sem dúvida, deve ter se familiarizado com os modelos demonstrativos das suas conferências que permitiam a representação direta das ligações triplas entre os átomos de carbono mais

²¹¹ Pasteur, 1862, citado por Benfey, (1975, p. 105).

²¹² Butlerov, 1862 citado por Nye, (1996, p. 136).

facilmente. Todavia, a grande semelhança entre os modelos e os desenhos de van't Hoff, no artigo, não deve ser supervalorizada.

As duas principais diferenças entre os dois, que resultaram em verdadeiras inovações no artigo, são: van't Hoff, primeiro, usou o arranjo tetraédrico para explicar o aparecimento da propriedade física da atividade óptica e, segundo, considerou o tetraedro como uma representação literal, gráfica, do arranjo das valências ao redor do átomo de carbono, desenhando o tetraedro ao redor das valências. Finalmente, de acordo com a própria explicação de van't Hoff, a idéia do átomo de carbono tetraédrico foi diretamente inspirada pelos artigos extensos de Wislicenus, de 1873, sobre o ácido láctico.

O artigo de van't Hoff é inteiramente teórico, isto é, não fornece nenhuma nova evidência empírica a sua teoria, ao contrário, ele oferece uma reinterpretação de fatos conhecidos da Química Orgânica. O objetivo do artigo era apresentar algumas poucas idéias que levassem a uma discussão. Essas idéias foram concebidas porque “é cada vez mais aparente que as fórmulas constitucionais correntes são incapazes de explicar certos casos de isomerismo; talvez isso se deva à falta de um pronunciamento mais definido sobre a posição real dos átomos”. (HOFF, 1874, p. 445). Seu método para fazer este pronunciamento sobre o “real arranjo” dos átomos foi surpreendentemente simples. Implicitamente, ele supôs que as ligações entre os átomos devem ser rígidas e incapazes de mudar de lugar. Esse conceito pode ter vindo da rigidez das ligações nos modelos físicos de Kekulé. Van't Hoff então propôs um arranjo particular em três dimensões para as valências, contando o número de isômeros teoricamente possíveis e comparando este número com o número de isômeros conhecidos.

[...] imaginar as afinidades do átomo de carbono dirigidas para os vértices de um tetraedro, cujo ponto central é o próprio átomo [...] nos casos em que as quatro afinidades do carbono são saturadas com quatro grupos monovalentes, dois e não mais do que dois tetraedros diferentes podem ser formados, que são cada um a imagem do outro no espelho, mas que não podem se sobrepor, isto é, estamos diante de duas fórmulas estruturais isoméricas no espaço. (HOFF, 1874, p. 445).

Van't Hoff denominou este átomo de carbono diferentemente tetra-substituído de assimétrico e relacionou a atividade óptica exibida por um composto com a presença de pelo menos um átomo de carbono assimétrico em sua estrutura. Para justificar sua hipótese, ele enumerou os compostos opticamente ativos que possuíam o átomo de

carbono assimétrico e observou que, nos casos de reações químicas com esses compostos, a perda do carbono assimétrico era acompanhada da perda da atividade óptica. Em *La chimie dans l'espace*, mostrou que o número de isômeros possíveis de um composto com n átomos carbonos assimétricos diferentes era 2^n e apontou que o número de isômeros decrescia muito quando um ou mais átomos de carbono assimétricos eram equivalentes.

O restante do seu artigo de 1874 era consequência de duas suposições: das ligações múltiplas de Kekulé e de que todos os átomos de carbono, mesmo os não assimétricos, tinham suas afinidades dirigidas para os vértices de um tetraedro. Considerou, ainda, a influência da nova idéia nos compostos com ligação dupla e tripla entre carbonos.

No *La chimie dans l'espace*, van't Hoff introduziu o átomo de carbono assimétrico e suas consequências para a isomeria nos alcenos. Parecia claro para van't Hoff que as afinidades saturadas (ligação simples) carbono-carbono deviam ser capazes de livre rotação em torno do eixo que contém o átomo de carbono. Se a rotação não fosse possível, o modelo predizeria um número infinito de isômeros espaciais, o que não era observado. A influência do carbono tetraédrico no tipo de isomeria exibido pelo par maleico-fumárico, isto é, compostos contendo átomos de carbono duplamente unidos foi estendido para compostos contendo um número ímpar e um número par de alcenos acumulados.

Le Bel estudou na École Polytechnique entre 1865 e 1867 e sucessivamente no Collège de France e na École de Médecine, onde foi assistente de Wurtz. Le Bel pesquisou a estereoquímica dos compostos de carbono e de nitrogênio, os processos de fermentação e as formas dos cristais dos sais de platina. Seu trabalho de 1874 foi diretamente influenciado por Pasteur e consequentemente pela tradição cristalográfica francesa.

Como o título do seu artigo *Sur les relations qui existent entre les formules atomiques des corps organiques et leurs pouvoir rotatoire de leurs dissolutions* (LE BEL, 1874) sugere, Le Bel desejava exibir uma correlação entre fórmulas atômicas, não explicitamente estruturas, e rotação óptica e, também, sugerir um meio plausível de determinar a forma específica da assimetria molecular que podia causar a atividade óptica. Le Bel usou a representação de Crum Brown em todo o artigo e, diferentemente de van't Hoff, não sugeriu uma forma universal para o átomo de carbono e não

construiu a forma molecular, em vez disso, considerou a molécula como um todo e seus planos de simetria, como se pode observar no seu princípio geral:

Consideremos a molécula de um composto químico com fórmula MA_4 . M é um radical simples ou complexo combinado com quatro átomos univalentes A, que podem ser substituídos. Substituindo três destes por radicais univalentes simples ou complexos diferentes entre si e de M, o corpo obtido será assimétrico e os grupos formarão uma estrutura que é enantiomorfa com a sua imagem refletida. (LE BEL, 1874, p. 338).

Le Bel não ilustrou seu raciocínio com diagramas geométricos e seus argumentos são desenvolvidos a partir das fórmulas de Crum Brown para os grupos: láctico, tartárico, amílico, málico, do açúcar, das gorduras insaturadas e da série aromática. Seu artigo não contém diagramas para visualizar as assimetrias que Le Bel desejava expressar. Há, também, uma referência não explícita ao isômero meso quando discute o grupo do ácido tartárico. Le Bel considera a geometria de cada grupo e discute suas substituições no que concerne à simetria dos compostos saturados e o seu poder rotatório. Tenta aplicar seus princípios aos compostos insaturados e aromáticos com menos sucesso. As semelhanças entre os artigos de Le Bel e van't Hoff têm tornado este evento um exemplo de descoberta simultânea na História da Ciência e a existência de descobertas simultâneas tem sido usada como suporte do realismo científico.

Segundo Ramberg, o carbono tetraédrico de van't Hoff e os princípios de Le Bel eram caminhos diferentes para fazer a mesma correlação entre a propriedade física da atividade óptica e a estrutura química. As duas teorias permitiam prever se qualquer composto orgânico saturado existente ou não teria um efeito sobre a luz polarizada. Ambas as teorias explicavam esta correlação pela existência de um arranjo tetraédrico e assimétrico de átomos ou radicais ao redor do átomo de carbono. O número de compostos orgânicos que apresentava atividade óptica foi suficiente para que ambos, simultaneamente, pudessem estabelecer uma correlação lógica entre atividade óptica e estrutura química. Os dois sugeriram o arranjo tetraédrico antes de introduzir os exemplos como suporte e, portanto, ambos desenvolveram um argumento dedutivo primariamente, no mínimo, para compostos saturados. Todavia, os dois artigos apresentam teorias bastante diferentes.

A suposição de van't Hoff de que todo carbono era tetraédrico, se assimétrico, insaturado ou não, e seu interesse para explicar os casos de isomeria estendendo as fórmulas estruturais no espaço possibilitou prever isômeros espaciais em moléculas

insaturadas. Esta característica preditiva concedeu ao artigo de van't Hoff um caráter completamente dedutivo que se encontra ausente no artigo de Le Bel. Van't Hoff expandiu o poder explicativo da Química estrutural e ofereceu um método para a visualização direta das propriedades tri-dimensionais de todas as moléculas contendo átomos de carbono. Para van't Hoff, a atividade óptica era apenas uma propriedade física que só era importante como um meio de distinguir os isômeros.

O estudo de Pasteur sobre a atividade óptica e conseqüentemente sobre a assimetria molecular foi de pouco interesse para van't Hoff, particularmente pela rejeição de van't Hoff por fórmulas planares para o átomo de carbono. Ele não as rejeitou porque eram simétricas e não teriam nenhum efeito na luz polarizada, mas porque prediziam um número maior de isômeros que o observado.

O principal interesse de Le Bel era desenvolver uma correlação entre estrutura e atividade óptica, e as conclusões de Pasteur de que a atividade óptica era o principal indicador da assimetria no nível molecular foi o ponto de partida crucial e central para o artigo de Le Bel.

As teorias eram diferentes no que diz respeito ao seu poder preditivo. A teoria dedutiva de van't Hoff teve mais sucesso e fez mais predições significativas que puderam ser testadas. A abordagem indutiva de Le Bel exigia a acumulação de mais dados estruturais, de modo que uma conclusão sobre a forma das moléculas pudesse ser induzida. (RAMBERG, 2003, p. 63-65).

É frequentemente comentado que van't Hoff fez uma afirmação aparentemente positivista em uma carta para Arrhenius, (VAN MELSEN, 1960, p. 151) a despeito de sua hipótese de um arranjo tetraédrico para as valências do carbono, de “que as representações em si, átomos, moléculas, suas dimensões, e talvez suas formas sejam algo duvidoso como é o tetraedro em si”.²¹³

Como o químico teórico Roald Hoffmann tem competentemente sugerido, isto não significa necessariamente que van't Hoff duvidava da “Química no espaço”, mas

²¹³ Van't Hoff em *Physical Chemistry in the Service of Sciences*, 1903, citado em Nye (1976, p. 259).

Van't Hoff julgava seu estudo sobre pressão osmótica e equilíbrio químico mais bem sucedido do que a sua estereoquímica do carbono tetraédrico. O primeiro “se limita a relações numéricas entre parâmetros diretamente mensuráveis”, enquanto o segundo se apóia em uma “transitória” compreensão da estrutura da matéria.

que talvez ele não se sentisse comprometido com a forma geométrica exata que é um tetraedro platônico, uma forma que não é apenas idealizada, mas estática. (NYE, 1993, p. 100).

Segundo Georges Urbain, embora não possa ser um modelo, o carbono tetraédrico é um valioso *construct* mental, pois um modelo na Física deve levar em consideração mecanismo e força. Hoffmann e Pierre Laszlo, tentando esclarecer o argumento de Urbain, observam que as fórmulas estruturais na Química se encontram “entre símbolos e modelos” existindo em um desconfortável estado híbrido: “Uma fórmula química é simultaneamente uma metáfora, um modelo no sentido de um diagrama técnico e um *construct* teórico”. (NYE, 1993, p. 100).

Ramberg sugere que van't Hoff, ao formular a hipótese do carbono tetraédrico, considerou as fórmulas estruturais como representações icônicas, isto é, imitam diretamente certas propriedades físicas da molécula, e que Le Bel não pretendia considerar todas as fórmulas estruturais desta maneira.

7.4 Significado e Recepção do Tetraedro

Wislicenus reconheceu imediatamente a importância do artigo de van't Hoff e escreveu um prefácio para ampliar a versão germânica do artigo que apareceu como livro com o título *A disposição dos átomos no espaço*. Este prefácio provocou os furiosos ataques sobre a hipótese de van't Hoff de que era possível deduzir a posição relativa dos átomos no espaço. Kolbe, da Universidade de Leipzig, já havia dirigido seus ataques a Laurent e Gerhardt pela sua abstrata “Química de papel e lápis”.²¹⁴

Em 1877, Kolbe escreveu o que se segue:

Não há muito tempo, eu manifestei a visão de que a falta de educação geral e de treinamento completo em Química foi uma das causas da deterioração da pesquisa química na Alemanha. Aqueles que pensam que minhas preocupações são exageradas leiam, por favor, se puderem um recente memorial feito por certo senhor van't Hoff sobre os arranjos de átomos no espaço, um documento preparado completamente com a expansão de uma fantasia infantil. Este Dr. Van't Hoff, empregado por uma escola veterinária em Utrecht, não tem, ao que parece, qualquer gosto pela pesquisa química exata. Ele julga mais conveniente cavalgar seu Pégaso (evidentemente

²¹⁴ Kolbe, 1876 e 1877, citados em Nye (1993, p. 69).

tomado dos estábulos da escola veterinária) e anunciar, em seu corajoso vôo para o Monte Parnaso, como ele viu os átomos arranjados no espaço. (SOLOMONS e FRYHLE, 2008, p. 183).

Em 1875, quando van't Hoff desejava publicar sua teoria na forma de livro, ele enviou cópias do seu livro *La chimie dans l'espace* para Adolf von Baeyer, Berthelot, Butlerov, Frankland, Hoffmann, Henry, Kekulé, Wurtz e Wislicenus. Juntamente com a cópia do livro, ele enviou um conjunto de modelos moleculares em cartolina. Na página título do livro, colocou uma citação de Wislicenus, de 1869, sobre a necessidade de uma concepção espacial de moléculas. No prefácio, ele argumenta incisivamente sobre as provas numéricas de sua teoria, que, para a Química Orgânica, significa a explicação e predição do número possível de compostos isômeros:

Veremos que em muitos casos o número de isômeros supera aquele predito pela teoria. Uns não ousam admiti-lo, outros os escondem sob os termos de isômeros geométricos ou físicos, uns recorrem à bi-atomicidade do carbono, outros fecham a cadeia de átomos de carbono, mas a verdade permanece: a teoria atual não tem poder para predizer certos isômeros. (HOFF, 1875, p. 355), grifo do autor.

Ele também enfatizou a importância de hipóteses na pesquisa científica:

Cada nova hipótese deve passar por dois estágios distintos. No primeiro, deve-se verificar se a hipótese apresenta alguma vantagem sobre a já existente na interpretação de fatos conhecidos. Se ela ultrapassou esta fase é ainda necessário que o experimento demonstre as suas predições.²¹⁵

A edição germânica trazia algumas novidades tais como:

- Algumas indicações para fazer a correspondência entre os ácidos maleico e fumárico e os arranjos cis e trans;
- As figuras foram incluídas no corpo do texto e não mais em pranchas separadas;
- Um apêndice com gabaritos para construir modelos de cartolina de vários tetraedros. Estes gabaritos eram a mais explícita descrição do que van't

²¹⁵ Van't Hoff, 1875 citado por Ramberg (2003, p. 68).

Hoff queria dizer com “átomo de carbono assimétrico”, porque eles mostravam o átomo como um objeto formado assimetricamente.

O uso de modelos físicos foi um crucial componente do movimento de van't Hoff para a adoção da Química no espaço. No momento em que van't Hoff enviou seus modelos para os químicos proeminentes, ele tentou convencer seus pares de uma possibilidade epistemológica para as estruturas químicas, quando a tradição estabelecida era a do uso de modelos para propósitos pedagógicos.

Segundo Ramberg, van't Hoff foi influenciado pelos modelos de Kekulé, mas o significado físico exato dos seus desenhos e tetraedros permanece ambíguo. No artigo original e no *La chimie dans l'espace*, o paralelo imediato com os modelos de Kekulé é óbvio: os vértices do tetraedro são os locais de ligação e os grupos atados ao carbono assimétrico são atados aos vértices do modelo. Em uma carta-resposta ²¹⁶ às críticas de Buys-Ballot, van't Hoff sugeriu que os pontos de união no átomo de carbono eram realmente as faces e não os vértices. Este modelo de face centrada permaneceu restrito à carta, exceto, pelos tetraedros construídos em cartolina e enviados em 1875, nos quais ambos os modelos de ligação são incluídos: o de face-centrada e o de vértice. O gabarito para o átomo de carbono assimétrico fornecido com a versão germânica da teoria, entretanto, só podia ser produzido se as ligações ocorressem nos vértices. (RAMBERG, 2003, p. 83-84).

Para Ramberg, estes dois tipos de modelos têm suas origens em dois tipos diferentes de fenômenos: o modelo de vértice na isomeria e o modelo de face-centrada na ligação carbono-carbono. Os desenhos dos dois modelos também foram ditados pela adequação ao uso. Nos textos, o modelo de vértices é mais adequado, pois é mais fácil para o ilustrador e mais legível para o leitor. No modelo de cartolina, pelo menos, o tetraedro era grande o bastante e o lugar mais conveniente para atar os grupos era na face do tetraedro. O uso de duas formas de representação sugere que o átomo de carbono tetraédrico de van't Hoff não era o átomo em si e sim a distribuição espacial

²¹⁶Van't Hoff, *Isomerie en atoomligging: antwoordop denopenbaren brief van Dr. C. H. D. Buys-Ballot*, *Mandblad vor Naturwetenschappen*, 1875, 6, 37. (RAMBERG, 2003, p. 83).

das valências ao redor do átomo. Pode-se dizer que van't Hoff geometrizou as afinidades do carbono.

Buys-Ballot foi um grande incentivador da divulgação da teoria de van't Hoff, mas o papel relevante nesta divulgação cabe a Wislicenus e a seu assistente Felix Hermann, o tradutor, que se empenharam para a realização da versão germânica. Entre 1875 e 1877, van't Hoff recebeu várias cartas solicitando cópias da *La chimie dans l'espace* ou dos modelos entre as quais, em 1876, encontram-se seis cartas de químicos russos, indianos e suíços. Baeyer expressou seu entusiasmo em duas ocasiões diferentes, uma delas para Victor Meyer, seu aluno. Hans Landolt ²¹⁷ publicou sua avaliação da correlação de van't Hoff e Le Bel entre atividade óptica e constituição química nos *Annalen*, em 1877. Ele concluiu da seguinte forma: “Até o momento, não há nenhum caso demonstrável que contradiga a hipótese de van't Hoff”. ²¹⁸

Uma das primeiras críticas negativas foi a de Berthelot no encontro da Sociedade Química da França, em 1875. Ele observou que “uma representação completa dos compostos químicos não poderia ocorrer sem uma idéia dos movimentos de vibração e rotação que animam cada átomo em particular e cada grupo de átomos na molécula”. (RAMBERG, 2003, p. 91). O modelo essencialmente estático do átomo de carbono dado no artigo de van't Hoff e no de Le Bel não podia explicar os quatro tipos moleculares de Pasteur (dextrogiro, levogiro, racemico e inativo). Van't Hoff nunca respondeu diretamente a esta objeção teórica, mas, no *La chimie dans l'espace*, que apareceu poucos meses depois, ele significativamente ampliou a discussão das propriedades dinâmicas das moléculas.

Outras críticas se seguiram como a de A. Claus e Lossen em 1880-1881 que não eram especificamente dirigidas a van't Hoff, mas a concepção de valência como uma porção dividida de um átomo, tanto como uma subpartícula, quanto como uma discreta porção da sua afinidade química e, obviamente, que a idéia do átomo de carbono tetraédrico tinha muito em comum com esta visão. Esta era a definição de

²¹⁷ Landolt se ocupava, desde 1868, com um registro extenso de compostos orgânicos opticamente ativos conhecidos e com a avaliação de polarímetros para estabelecer padrões rigorosos e reprodutíveis para tornar a atividade óptica uma característica definidora para os compostos orgânicos.

²¹⁸ Landolt, 1877 citado por Ramberg (2003, p. 90).

valência nos livros-textos escritos por Kekulé, Lothar Meyer, Erlenmeyer, Kolbe e Hofmann. (RAMBERG, 2003, p. 91).

Entre as críticas recebidas, parece que a de Kolbe afetou especialmente van't Hoff. Em duas ocasiões, van't Hoff não perdeu a oportunidade de dar uma resposta à crítica de Kolbe. A segunda ocasião merece destaque por suas implicações com a Ciência. Na aula inaugural de 1877, a palestra de van't Hoff foi sobre “Imaginação na Ciência” e, sem se referir a Kolbe, van't Hoff discursou sobre o papel da imaginação ou fantasia ao revelar relações específicas de causa e efeito na Ciência.

Em sua opinião, “Imaginação é a capacidade de visualizar algo particular tão claramente que todas as suas propriedades podem ser reconhecidas com a mesma certeza de que seriam reconhecidas se o objeto fosse diretamente observado”.²¹⁹

²¹⁹ *The role of imagination in Science: Van 't Hoff's Inaugural Address, 1877* citado por Ramberg (2003, p. 97).

8 A HIPÓTESE ATÔMICA NA FÍSICA



Figura 52 – James Clerk Maxwell 1831-1879

A beleza e clareza da teoria dinâmica, que coloca calor e luz como modos de movimento, está presentemente obscurecida por duas nuvens. I. A primeira apareceu com a teoria ondulatória da luz, desenvolvida por Fresnel e o Dr. Thomas Young; envolvendo a questão de como pode a Terra mover-se através de um sólido elástico, como o é essencialmente o éter luminífero? II. A segunda é a doutrina de Maxwell-Boltzmann sobre a equipartição de energia. (William Thomson, 1901).

A teoria cinética, ao contrário da Termodinâmica, surgiu com suposições específicas sobre a constituição da matéria, isto é, de que ela é discreta e de que o calor é uma forma oculta de movimento associado com as moléculas de uma substância.

Segundo Clarck, (1976, p. 43) do mesmo modo que a Termodinâmica, a teoria cinética pode ser encarada como um programa de pesquisa, e muitos cientistas, como por exemplo, Helmholtz, Maxwell, Clausius e Boltzmann contribuíram para o desenvolvimento dos programas em publicações separadas, entretanto ambos os

programas mantiveram sua identidade. Cada programa mantinha um núcleo distinto e técnicas heurísticas diferentes.

Entre as questões do programa atômico-cinético, estava a de fornecer uma explicação para as duas leis da termodinâmica em termos do comportamento agregado de sistemas envolvendo um grande número de moléculas. O primeiro princípio, a lei da conservação da energia, não oferecia dificuldades, pois se identificava com a lei de conservação da energia mecânica. Com o segundo princípio, entretanto, a teoria cinética se envolveu em sérias dificuldades o que contribuiu para uma série de críticas que esse programa recebeu no último quarto do século.

O alicerce da teoria cinética pode ser resumido na seguinte proposição: “o comportamento e a natureza das substâncias é o conjunto de um número muito grande de elementos individuais em movimento constante submetido às leis da mecânica”. (CLARK, 1976, p. 45).

A heurística do programa estabelece que todas as interações sejam tratadas de acordo com as leis da mecânica, enquanto a distribuição das propriedades do movimento molecular entre as moléculas é tratada de acordo com as leis da estatística.

É interessante observar que, na teoria cinética, para se obter uma equação de estado só se consideram valores médios de grandezas microscópicas como, por exemplo, a energia cinética média, o que está de acordo com um tipo de procedimento simplificado, empregado pelo método estatístico. Este método levou ao desenvolvimento da mecânica estatística, da qual a primeira aplicação foi na teoria cinética.

A teoria cinética é hoje considerada como uma das maiores conquistas da física do século XIX, porém, nas últimas décadas daquele século, ela foi alvo de vários ataques por parte de cientistas como Planck, Ostwald e Duhem como aconteceu no encontro da Associação Germânica de Cientistas e Médicos, em Lübeck, em 1895. A oposição à teoria cinética é frequentemente atribuída, por comentadores, à existência de uma filosofia da ciência dominante que disseminava como inaceitável qualquer teoria baseada em entidades não observáveis, especulativas, como os átomos.

Pode-se observar o que foi dito na seguinte citação:

Aqueles cientistas que sugeriram que a teoria cinética fosse abandonada no final do século XIX não o fizeram devido às dificuldades empíricas, mas por causa de uma dificuldade mais profunda apoiada numa objeção puramente

filosófica. Para aqueles que acreditavam numa metodologia positivista, qualquer teoria baseada em átomos era inaceitável.²²⁰

O argumento é estendido por Jaynes, em 1967:

A ascensão da escola dos energetistas representada por Ostwald e Mach significa uma tentativa prematura da filosofia positivista para limitar a especulação da ciência. Usando uma terminologia moderna, essa escola mantinha que o átomo não era um observável e que teorias físicas não deveriam, portanto, fazer uso do conceito.²²¹

Bensaude em *Atomism and Positivism* cita os três critérios de aceitabilidade de uma hipótese para Comte como: ser verificáveis empiricamente, ter um grau de precisão de acordo com o fenômeno e ter poder explicativo. (BENSAUDE-VINCENT, 1999, p. 85). Segundo Nye em *“Indifferent” Hypothesis* e Bensaude, Comte endossava a teoria atômica como um tipo de evidência axiomática. (NYE, 1976, p. 251-252).

Várias das idéias qualitativas da teoria cinética já haviam sido propostas por Gassendi no meio do século XVII. Com o reviver da teoria cinética no século XIX, o papel essencial do éter de transmitir vibrações de um átomo para outro, foi eliminado do procedimento com as propriedades térmicas comuns da matéria. Segundo Brush, “foi a queda da teoria do calórico e sua substituição pela teoria ondulatória do calor que criaram uma situação favorável ao desenvolvimento da teoria cinética dos gases” (BRUSH, 1976a, p. 170). Nos seus estágios iniciais, a teoria cinética identificou o calor principalmente com a *vis viva* ou energia cinética do movimento de translação de esferas elásticas, embora este não representasse a única possibilidade. Rankine e William Thomson preferiram o movimento rotacional que também não era incompatível com a teoria cinética. Podem ser citados como os mais importantes formuladores da teoria cinética, entre 1856 e 1860, os nomes de J. P. Joule, K. A. Krönig, R. Clausius e J. C. Maxwell e, posteriormente, em 1868, deve-se incluir o nome de L. Boltzmann.

²²⁰ Brush, 1974 citado por Clark (1976, p. 42).

²²¹ Jaynes, E. T., 1967 citado por Clark (1976, p. 43).

8.1 As premissas da Teoria Cinética

As hipóteses básicas da teoria cinética dos Gases podem ser resumidas nas seguintes proposições:

- O gás é constituído de um número muito grande de moléculas idênticas e perfeitamente elásticas.
- O tamanho de uma molécula do gás é desprezível em relação à distância média entre as moléculas.
- As moléculas estão em movimento constante em todas as direções.
- As forças de interação entre as moléculas são de curto alcance e atuam somente durante as colisões. A duração de cada processo de colisão é desprezível em relação ao intervalo de tempo médio entre duas colisões consecutivas. Durante esse intervalo, uma partícula se move como uma partícula livre.
- As colisões entre as moléculas e entre a molécula e as paredes do recipiente são perfeitamente elásticas, isto é, a energia cinética total se conserva.

8.2 A Teoria de Krönig - 1856

Na teoria cinética de Krönig de 1856, foi adotada uma hipótese estatística simples:

O caminho de cada molécula deve ser tão irregular que desafia todo e qualquer cálculo. Entretanto, de acordo com as leis da teoria da probabilidade pode-se supor um movimento completamente regular no lugar desse movimento irregular.²²²

De acordo com a teoria, o movimento constante das moléculas em todas as direções explica a capacidade ilimitada de expansão de um gás. Considera-se que as moléculas percorrem caminhos retilíneos com a mesma velocidade, em arranjos paralelos e perpendiculares às paredes do recipiente. Como todas as moléculas são

²²² Krönig, 1856, citado por Clark (1976, p. 47).

esferas elásticas e macias, só o movimento de translação está presente e, como todas as colisões são elásticas, a energia cinética total se conserva.

Em relação ao tipo de movimento, é interessante ressaltar que, de acordo com Brush (1976a, p. 161), quando Joule apresentou sua leitura de *On Matter, Living Force, and Heat* em 1847, em Manchester, parecia que ele havia pensado primeiro em movimento rotacional quando se referiu, na sua descrição, ao movimento molecular. No ano seguinte, entretanto, Joule admitiu o movimento linear, que, segundo ele, era mais simples.

O artigo de Krönig de 1856 foi bastante influente, embora não trouxesse nenhum avanço sobre os trabalhos anteriores, Krönig deduziu a lei do gás ideal a partir da suposição mais simples de movimentos de esferas. Ele mostrou que seus resultados eram equivalentes às leis de Boyle e de Gay-Lussac.

Segundo Brush (1976a, p. 167), o artigo de Krönig é muitas vezes considerado como o começo da teoria cinética moderna, pois seu artigo foi o primeiro a ser escrito após o estabelecimento da primeira lei da termodinâmica (exceto o artigo de Joule que não tinha sido amplamente lido). Todavia, ele pode ser considerado como o último exemplo de uma fase primitiva da teoria, da qual se deduz a lei do gás ideal e identifica-se a temperatura absoluta com a *vis viva* do movimento de translação das moléculas.

A teoria de Krönig forneceu uma explicação qualitativa para os resultados dos experimentos de difusão de Graham, porém suas previsões quantitativas do calor específico não foram bem-sucedidas.

8.3 A Teoria de Clausius - 1857

Clausius, em 1850, formalizou o Princípio da Conservação da Energia como a primeira lei da Termodinâmica e mostrou por meio de uma segunda lei que o Princípio era plenamente reconciliável com os trabalhos anteriores de Sadi Carnot sobre as regras que governam a interconversão entre calor e trabalho. A permutabilidade entre calor e trabalho tornou natural a suposição de que o calor não era nada mais que movimento molecular de algum tipo.

Em 1857, no *Ueber die Art der Bewegung welche wir Wärme nennen* (On the Kind of Motion which We Call Heat), Clausius estendeu o modelo de Krönig ao tentar

hipóteses mais convincentes sobre mecânica molecular e uma descrição mais verdadeira do estado de movimento das moléculas.

Clausius descreveu o tipo de movimento que tinha em mente e sua primeira consideração foi a de que as moléculas reais deviam ter movimentos mais complicados que aqueles assumidos por Krönig. Baseando-se somente no movimento de translação, Clausius não poderia explicar o calor específico observado para os gases. Além disso, considerações independentes sugeriam que as moléculas não eram esferas elásticas macias e que um movimento de rotação surgiria, uma vez que nem toda colisão molecular era retilínea e central. As colisões também não poderiam ser consideradas como perfeitamente elásticas, pois uma molécula é a combinação de vários átomos e, conseqüentemente, espera-se que os átomos vibrem durante e após o impacto.

Enquanto Clausius não podia fornecer um cálculo teórico direto da quantidade de energia envolvida nas vibrações e rotações moleculares, ele manteve que um equilíbrio devia ser estabelecido, como um resultado das colisões entre as moléculas, de modo que uma proporção fixa de energia total seria encontrada na rotação e na vibração, e a energia remanescente no movimento de translação das moléculas como um todo. Clausius foi capaz de obter a razão dos calores específicos de um gás a pressão e a volume constante, de formular uma explicação cinética para mudanças de estado e de fornecer uma estimativa das velocidades moleculares.

Um traço relevante do tratamento de Clausius na teoria cinética é a sua preferência por substituir o sistema real de moléculas por um sistema no qual todas as quantidades têm seus valores médios. Da teoria de Clausius²²³, foi possível deduzir a lei de Dalton das pressões parciais (1803) e a lei da combinação de volumes de Gay-Lussac (1808).

Clausius sugeriu uma explicação qualitativa para o mecanismo e aspectos térmicos das mudanças de estado. Ele se baseou na idéia de que as moléculas de um sólido são mantidas juntas pelas suas forças de atração mútuas. Nos sólidos, cada molécula vibra ou gira ao redor de uma posição de equilíbrio, enquanto nos líquidos não há nenhuma posição de equilíbrio, porém o movimento de translação não arrasta as

²²³ A teoria de Clausius se refere aos gases ideais, isto é, aqueles que obedecem às leis de Boyle (Mariotte) e Gay-Lussac.

moléculas suficientemente longe, para permitir que elas escapem da influência das suas forças.

A evaporação de um líquido pode ser explicada supondo que, embora o movimento médio de uma molécula não possa superar essas forças de atração, “devemos supor que a velocidade de várias moléculas desvia-se, dentro de amplos limites, tanto para valores superiores quanto para valores inferiores ao valor médio”²²⁴ e algumas poucas moléculas se moveriam rápido o bastante para escapar da superfície de um líquido, mesmo em uma temperatura abaixo do ponto de ebulição. Aliás, essa é uma das raras ocasiões em que Clausius recorreu aos desvios de um valor médio para explicar um processo físico. A partir da constatação de que uma determinada quantidade de calor é necessária para permitir a mudança de estado físico sem mudar a temperatura, o calor latente das mudanças de estado poderia ser explicado pela necessidade de fornecer energia para superar as forças que mantêm as moléculas unidas.

Clausius supôs que o calor total de um gás (energia de translação, rotação e vibração) é sempre proporcional à energia do movimento de translação e descobriu que a razão entre a energia de translação E_t e a energia total E_c poderia ser expressa em termos da razão entre os calores específicos a pressão constante C_p e a volume constante C_v . (BRUSH, 1976a, p. 175).

$$\frac{E_t}{E_c} = \frac{3}{2} \left(\frac{c_p}{c_v} - 1 \right)$$

Uma objeção à teoria cinética foi colocada por Buys-Ballot, em 1858, em relação à velocidade de difusão das moléculas de um gás. De acordo com Joule, Krönig e Clausius, os gases deveriam difundir-se instantaneamente, uma vez que suas moléculas viajam retilineamente entre colisões sucessivas de duração infinitesimal comparada à duração total do movimento retilíneo, o que contradizia o observado.

Clausius elaborou sua resposta propondo um modelo molecular mais sofisticado para explicar o movimento e a interação das moléculas de um gás. Ele argumentou que nos gases reais, onde as forças intermoleculares não são desprezíveis, as moléculas não podem viajar em linha reta por grandes distâncias. Para desenvolver

²²⁴ Clausius, 1857 citado por Brush (1976a, p. 174).

sua argumentação, Clausius introduziu o conceito de caminho médio livre,²²⁵ que ele relacionou com a esfera de influência das forças repulsivas exercidas por uma molécula. Supondo que as forças intermoleculares são atrativas em grandes distâncias e repulsivas em pequenas distâncias, é possível definir uma distância na qual atração e repulsão se equilibram ao redor da molécula. A esfera cujo raio é igual a essa distância é chamada de esfera de ação da molécula.

Clausius questionou “até onde, em média, pode uma molécula se mover antes que seu centro de gravidade entre na esfera de ação de outra molécula”. (BRUSH, 1976a, p. 178). Ele estimou a razão entre o caminho médio livre e o raio da esfera de ação. Essa razão apontava para um valor muito pequeno para o comprimento do caminho médio livre, o que sugeria um número de colisões por cm^3 enorme e uma distância macroscópica pequena, isto é, movimentos em ziguezague, o que justificava uma difusão lenta.

A introdução da técnica do caminho médio livre foi crucial no desenvolvimento da teoria cinética, pois possibilitou que se fizesse uma investigação em várias propriedades dos gases, como condução de calor, viscosidade e difusão.

8.4 A Teoria de Maxwell - 1860

Em maio de 1859, após traduzir um artigo de Clausius sobre o assunto, Maxwell escreveu a George Gabriel Stokes (Irlanda, 13/08/1819 – Inglaterra, 01/02/1903), enfatizando seu interesse nesse campo. Ele afirmava que sua motivação era meramente matemática e que ele tinha deduzido “as leis do movimento de sistemas de partículas agindo sobre outras só por impacto [...] como um exercício em mecânica”.

²²⁶

É possível que essa investigação estivesse relacionada com um assunto anterior sobre a estabilidade do movimento dos anéis de Saturno envolvendo a colisão de partículas. Segundo Maxwell, esses anéis consistiam de um arranjo de “um número

²²⁵ Caminho médio livre ou percurso médio livre é o valor médio da distância percorrida pela molécula entre duas colisões.

²²⁶ Maxwell, 1859, citado por Harman (1998, p. 91).

indefinido de partículas desconectadas, girando ao redor do planeta com velocidades diferentes”.²²⁷

Maxwell, porém, desejava aplicar as proposições estabelecidas sobre o movimento de partículas na elaboração de uma teoria física dos gases e conferi-las através dos dados experimentais disponíveis: difusão, condução de calor e viscosidade dos gases. Maxwell deu uma formulação matemática mais elaborada à análise das variações da velocidade das moléculas de um gás. Enquanto Clausius trabalhou com a velocidade molecular média, Maxwell aplicou uma análise estatística da distribuição das velocidades.

No seu artigo de 1860, *Illustrations of Dynamical Theory of Gases*, ele aplicou proposições matemáticas às colisões de esferas elásticas para especular sobre as propriedades das moléculas do gás. Na primeira parte do artigo, ele fez a seguinte declaração:

A fim de estabelecer os fundamentos dessa investigação sob princípios mecânicos estritos, eu demonstrarei as leis do movimento de um número indefinido de esferas pequenas, duras e perfeitamente elásticas agindo umas sobre as outras apenas durante o impacto.²²⁸

A seguir, Maxwell explicou como proposições mecânicas sobre as colisões de esferas elásticas formariam uma analogia física com a teoria dos gases: “Se uma correspondência entre as propriedades desse sistema e as propriedades dos gases for descoberta, será estabelecida uma analogia física importante que pode levar a um conhecimento mais preciso das propriedades da matéria”.²²⁹ O papel da analogia física é demonstrar uma identidade entre as propriedades das esferas elásticas e aquelas das moléculas e, então, estabelecer a teoria dos gases.

A fim de obter idéias físicas sem adotar uma teoria física, nós devemos nos acostumar com a existência de analogias físicas. Por uma analogia física, eu entendo aquela similaridade parcial entre as leis de uma ciência e aquelas de outra que faz com que cada uma delas ilustre a outra. (MAXWELL, 1856 citado por HESSE, 1974, p. 261).

²²⁷ Maxwell, 1859, citado por Harman (1998, p. 91).

²²⁸ Maxwell, 1860, citado por Harman (1998, p. 92).

²²⁹ Maxwell, 1860, citado por Harman (1998, p. 92).

Em *Illustrations of Dynamical Theory of Gases*, Maxwell aplicou o método do caminho médio livre às propriedades dos gases. Ele supôs que:

- As moléculas eram pequenas esferas, duras e perfeitamente elásticas.
- Após as colisões, todas as direções de repercussão eram igualmente semelhantes.
- A distribuição de probabilidade para cada componente da velocidade era independente dos valores das outras componentes.

Neste artigo, Maxwell partiu da hipótese de que as moléculas de um gás se deslocam com velocidades diferentes e propôs calcular a distribuição estatística das velocidades, na qual todas as velocidades poderiam ocorrer com uma probabilidade conhecida em vez de tentar igualar as velocidades de todas as moléculas através de uma média. Deste modo, Maxwell avançou ao introduzir uma fórmula estatística para a distribuição das velocidades entre as moléculas do gás, uma expressão análoga na forma à função de distribuição na teoria dos erros.

Maxwell aplicou seu modelo estatístico de colisões de partículas às propriedades de transporte dos gases: viscosidade, difusão e condução de calor. Seu cálculo do caminho médio livre, a partir dos dados de viscosidade de Stokes e a partir dos dados experimentais de difusão de Thomas Graham, é o centro de suas explicações das propriedades físicas dos gases. Maxwell concluiu que a viscosidade de um gás devia ser independente da sua densidade, um resultado que contradizia não só o senso comum como, particularmente, alguns experimentos anteriores sobre o assunto. Nos anos 1860, novos experimentos foram feitos por Maxwell e outros e a predição foi confirmada. O caráter inesperado do fenômeno deu suporte significativo às suposições usadas para deduzi-lo.

Maxwell também deduziu a lei de Avogadro ou como ele explicou para Stokes, em maio de 1859: “Se dois conjuntos de partículas interagem, a *vis viva* média (energia cinética) de uma partícula se tornará a mesma para ambos, o que implica que iguais volumes de gases, na mesma pressão e temperatura têm o mesmo número de partículas,

isto é, são equivalentes químicos”.²³⁰ Este foi o resultado que Maxwell enfatizou em 1867, para os químicos cépticos em relação à teoria atômica, como uma consequência importante das teorias defendidas pelos físicos a partir de considerações obtidas da teoria do calor, isto é a teoria dinâmica dos gases.

Só uma dedução da sua teoria foi problemática, que ele discutiu na terceira e parte final do seu artigo e que se relacionava com a colisão de partículas não-esféricas. Nas partículas esféricas, os movimentos de rotação não são afetados pelas colisões, mas para corpos que não são esféricos deveria haver uma “relação entre os movimentos de rotação e translação”. Estabeleceu que a energia cinética de rotação devia ser igual àquela de rotação em cada sistema de partículas. Este resultado tornou-se conhecido como o teorema da equipartição da equalização da energia e teve como consequência um conflito entre as determinações experimentais dos calores específicos dos gases e o seu cálculo a partir da teoria cinética dos gases. (HARMAN, 1998, p. 97).

Durante o terceiro quartel do século XIX, a teoria cinética deu passos rápidos em direção a sua aceitação. O sucesso da ciência molecular também reforçava a hipótese atômica: a primeira estimativa numérica do diâmetro de uma molécula foi feita por Loschmidt em 1865, a partir do caminho médio livre e do volume molecular. Outras determinações do mesmo tipo também foram feitas por Stoney, em 1868, e pelo próprio William Thomson, em 1870, que, além desse método, também obteve resultados a partir de bolhas de sabão e de experimentos eletroquímicos com cobre e zinco.

O diâmetro e a massa de uma molécula são parâmetros que foram determinados naquele período e que legitimavam a hipótese atômica. A hipótese molecular passa a ser uma realidade, uma vez que se torna um “quase-observável” e sua investigação uma meta do empreendimento científico. Maxwell, em *Atom* (1875), artigo escrito para a nona edição da *Encyclopaedia Britannica*, chama atenção para a importância dessas determinações:

²³⁰ Maxwell, 1859, citado por Harman (1998, p. 97). A expressão “equivalentes químicos” utilizada por Maxwell não tem o mesmo significado atribuído por Faraday a ela, isto é, de massas que se equivalem porque transportam a mesma quantidade de eletricidade.

O diâmetro e a massa de uma molécula estimados por esse método são, naturalmente, muito pequenos [...] eles devem ser corrigidos por experimentos mais precisos e extensos à medida que a ciência avança; porém o principal resultado, que parece estar bem estabelecido, é que a determinação da massa de uma molécula é um legítimo objeto de pesquisa científica e que essa massa não é de modo algum imensuravelmente pequena. (MAXWELL, 1890, orig. 1878, p. 460).

A teoria de Maxwell, entretanto, esbarrou em duas anomalias: a razão entre a energia cinética total das moléculas e a energia cinética de translação e a discordância entre a viscosidade e sua dependência da temperatura. De acordo com a teoria cinética, a razão do calor específico a pressão constante para aquela do calor específico a volume constante é dada pela expressão:

$$\gamma = \frac{n+2}{n}, \text{ onde } n \text{ é o número de graus de liberdade de uma molécula. Em}$$

meados dos anos 1860, considerava-se que as moléculas eram provavelmente diatômicas no estado gasoso. Desse modo, haveria seis graus de liberdade e γ deveria ser igual a 1,33. Uma vez que a razão dos calores específicos γ conhecida experimentalmente era aproximadamente 1,408, a relação entre a energia cinética total e a energia cinética de translação β deveria ser 1,634 e não 2 como determinara Maxwell. A primeira relação obtida por Maxwell para viscosidade indicava que o coeficiente de viscosidade era proporcional à raiz quadrada da temperatura absoluta, considerando as moléculas como esferas elásticas. Em 1863, Maxwell começou seu experimento sobre a viscosidade dos gases, porém um trabalho sistemático só foi desenvolvido em 1865, quando ele determinou experimentalmente que a viscosidade era uma função linear da temperatura absoluta do gás.

8.5 A Segunda Teoria de Maxwell - 1866

Numa segunda teoria, em 1866, *On the Dynamical Theory of Gases*, que mais tarde foi denominada pelo próprio Maxwell como *Kinetic Theory of Gases*, ele retornou ao problema do modelo molecular.

Em 1866, numa carta para Stokes, então secretário da Royal Society, Maxwell explicou a aplicação do termo dinâmica a sua teoria da seguinte maneira: “eu, portanto, chamo a teoria de teoria dinâmica porque ela considera os movimentos como produzidos por certas forças”.²³¹

Sua descoberta de que a viscosidade era uma função linear da temperatura absoluta não era compatível com a hipótese adotada em *Illustrations of the Dynamical Theory of Gases*, em que o gás foi representado por **esferas elásticas** colidindo.

No artigo, *On the Dynamical Theory of Gases*, Maxwell sugeriu que as moléculas de um gás fossem consideradas como **centros de força** sujeitos a uma lei de repulsão, que variava inversamente com a quinta potência da distância entre seus centros de gravidade, um resultado que estava de acordo com os dados experimentais obtidos para a viscosidade do ar em diferentes temperaturas.

A revisão da teoria cinética dos gases envolvia a reconstrução do conceito de molecularidade adotado na teoria dos gases. As moléculas do gás não eram mais consideradas esferas elásticas de raio definido, mas eram definidas em termos que evitavam suposições sobre a natureza da matéria: “as moléculas do gás, nessa teoria, são partes do gás, que se movem como um corpo simples”.²³² Aliás, Maxwell reformulou sua teoria cinética dos Gases de tal forma que, para o propósito desta teoria, a questão da natureza física das moléculas não necessitava ser considerada.

Na segunda parte do artigo de 1866, em *On the Theory of a Medium Composed of Moving Molecules*, Maxwell deduziu novamente os coeficientes de transporte e comparou os valores previstos pela teoria com as equações hidrodinâmicas comuns. Os valores previstos para viscosidade e interdifusão estavam bem mais de acordo com os valores experimentais determinados por Graham, Stokes e Loschmidt. A partir disso, deduziu a lei de Gay-Lussac de volumes de gases que se combinam, independentemente, isto é, sem tomar como referência a lei de Avogadro, como

²³¹ Maxwell, 1866, citado por Harman (1998, p. 94). Em 1871, seguindo o uso sugerido por W. Thomson e Tait no *Treatise on Natural Philosophy* (1867), Maxwell denominou sua teoria como Teoria Cinética dos Gases.

²³² Maxwell, 1866 citado por Harman (1998, p. 178).

Clausius tinha feito anteriormente, ou supondo um modelo molecular, como ele próprio fizera, na sua dedução original.

Em 1873, ao apresentar uma conferência intitulada *Molecules* diante da Associação Britânica de Bradford, Maxwell se referiu à ciência molecular como aquela que tem por objetivo o estudo “de coisas que são invisíveis e imperceptíveis aos nossos sentidos e, que não podem ser submetidas a uma experimentação direta”.²³³ Os processos de difusão, que ocorrem nos gases, líquidos e mesmo em certos sólidos, constituem a prova mais convincente do movimento molecular.

Maxwell se encontrava suficientemente entusiasmado com as possibilidades de conhecimento que a ciência molecular propiciava. Já era possível, por meio de um espectroscópio, comparar os comprimentos de onda dos diferentes tipos de luz e identificar os constituintes de mesma natureza em regiões distantes como o Sol e as estrelas fixas. Pode-se observar o dito na seguinte citação:

[...] e, entretanto essa luz, que é para nós a única evidência da existência desses mundos distantes, nos diz também que cada um deles é constituído de moléculas da mesma natureza que aquelas que encontramos sobre a Terra. Uma molécula de hidrogênio, por exemplo, seja em Sirius ou Arcturus executa suas vibrações exatamente no mesmo tempo.²³⁴

Ainda nessa conferência, Maxwell falou sobre o método estatístico e sobre a natureza diferente dos resultados por ele alcançados quando comparado ao método dinâmico que ele denominou de histórico, como se segue:

Os dados do método estatístico aplicado à ciência molecular são a soma de grandes números de quantidades moleculares. Ao estudar as relações entre quantidades desse tipo, nós encontramos um novo tipo de regularidade, a regularidade das médias, da qual nós podemos racionalmente nos orgulhar para todo fim prático, mas para a qual nós não podemos reivindicar a precisão absoluta.²³⁵

²³³ Maxwell, 1873, citado por Bensaude-Vincent (1991, p. 181).

²³⁴ Maxwell, 1873, citado por Bensaude-Vincent (1991, p. 201).

²³⁵ Maxwell, 1873, citado por Bensaude-Vincent (1991, p. 201)

Uma das consequências da teoria de Maxwell parecia ser a passagem de calor de um gás mais frio para um gás mais quente, o que contrariava o segundo princípio da Termodinâmica estabelecido por Clausius e Thomson anteriormente.

Ele também já havia se referido ao contraste entre os princípios dinâmicos estritos e o conhecimento incerto gerado pelo método estatístico, na sua conferência introdutória de outubro de 1871, em Cambridge, conforme suas palavras:

Ao aplicar os princípios dinâmicos ao movimento de um imenso número de átomos, a limitação das nossas faculdades nos força a abandonar a tentativa de expressar a história exata de cada átomo e nos contentar em estimar a condição média de um número de átomos grande o suficiente para ser visível. Esse método de lidar com grupos de átomos, e que no presente estágio do nosso conhecimento é o único método disponível para estudar as propriedades dos corpos reais, envolve abandonar princípios dinâmicos estritos e adotar métodos matemáticos que pertencem à teoria das probabilidades.²³⁶

Os termos citados na passagem acima reaparecem nas observações do parágrafo final no capítulo *Limitation of the Second Law of Thermodynamics* do seu livro *Theory of Heat* (1872). Nesse capítulo, ele afirma que devido à distribuição estatística das velocidades moleculares em um gás no equilíbrio, o processo do fluxo de calor de um corpo quente para um corpo mais frio (de acordo com a segunda lei) poderia ser abolido no nível molecular. Flutuações espontâneas de moléculas individuais poderiam ocorrer, flutuações estas que ocasionariam a passagem do calor de um corpo frio para um mais quente.

A segunda lei da termodinâmica, na interpretação de Maxwell, é, portanto, uma lei estatística que se aplica a um grupo de moléculas e não a movimentos de moléculas individuais. Além disso, ele contrasta a irreversibilidade essencial do processo natural, quando descrita pela segunda lei da termodinâmica, com a perfeita reversibilidade dos movimentos das partículas, quando descrita pelas leis da dinâmica.

Maxwell chamou atenção para a natureza do conhecimento gerado por esses dois métodos e por várias vezes enfatizou os limites do método estatístico,²³⁷ que

²³⁶ Maxwell, 1871, citado por Harman (1998, p. 127).

²³⁷ Boltzmann, em 1877, também chegou a conclusões semelhantes sobre a incompatibilidade da segunda lei fenomenológica com o teorema da entropia, após desenvolver a teoria da probabilidade termodinâmica

fornece uma certeza provável em vez da certeza absoluta fornecida pelo método dinâmico, no que diz respeito ao caráter das previsões.

Mesmo com a teoria de Maxwell reformulada, a citada anomalia dos calores específicos persistia: a razão dos calores específicos apresentava a mesma dificuldade que apresentara na primeira teoria. A análise espectral propiciou, a partir dos anos sessenta, a descoberta de novos elementos químicos, o que reforçava a hipótese atômica pela variedade de elementos identificados até o momento e pelo fato de que cada elemento podia ser identificado pelo seu espectro. Ao mesmo tempo, o fenômeno indicava que o átomo deveria apresentar uma estrutura interna, a fim de justificar as diferentes raias obtidas para um mesmo elemento, Este requisito estava implicitamente colocado a partir do fenômeno experimental da espectroscopia.

A hipótese de que as moléculas também deveriam ter algum tipo de estrutura interna a fim de explicar a absorção e a emissão responsáveis pelas linhas espectrais, já era bem conhecida. Nesse caso, deveria haver um grande número de graus de liberdade e o valor teórico de γ estaria mais próximo de 1 e, portanto, mais afastado do valor experimental $\gamma = \frac{n+2}{n}$, se n é grande, γ tende para 1.

Os valores experimentais obtidos para essa razão com gases monoatômicos à temperatura ambiente eram muito próximos dos valores previstos pela teoria, isto é, o modelo se aplicava muito bem a esses gases. Suas moléculas se comportavam como se fossem dotadas apenas de energia cinética de translação, com três graus de liberdade, a despeito do fato de que elas também possuem uma estrutura interna, como indicavam as linhas espectrais. Todavia, para gases diatômicos, por analogia com o caso monoatômico, a molécula como um sistema de duas partículas teria seis graus de liberdade, três associados à energia cinética de translação e três à energia cinética de rotação.

Em 1876, Boltzmann propôs um modelo molecular para gases diatômicos criado justamente para explicar a razão observada experimentalmente. Seu modelo

em resposta às críticas feitas por Loschmidt, em 1866, sobre o teorema que mais tarde foi denominado de teorema H. Esse teorema empregava a lei de distribuição estatística dos movimentos moleculares para estabelecer o conceito do aumento irreversível da entropia. Ele expressava o aumento da entropia de um sistema isolado sempre que um processo irreversível ocorresse.

admitia que a molécula diatômica era constituída de duas esferas elásticas rigidamente conectadas, de modo que as colisões não afetariam a rotação em torno do eixo de simetria unindo os dois átomos. Esse modelo, contudo, não era adequado para moléculas poliatômicas. Boltzmann apontou que para moléculas que se comportam como um halter rígido, o número de graus relativos à rotação seria de dois e o total de cinco, e o valor teórico de γ seria então 1,4, concordando com o valor experimental.²³⁸

Maxwell desaprovou essa hipótese alegando que um corpo não poderia ser rígido e elástico ao mesmo tempo, o que era uma velha questão da teoria atômica.²³⁹ Boltzmann propôs um modelo rígido, sem graus de liberdade de vibração, supondo que as colisões moleculares não deviam ser capazes de provocar vibrações internas. Se a possibilidade de vibração fosse levada em conta, o número de graus de liberdade cresceria para sete. Os valores experimentais encontrados para alguns gases diatômicos indicavam cinco graus de liberdade, isto é, molécula diatômica sem vibração. Para outros gases diatômicos, no entanto, era encontrado um valor intermediário entre cinco e sete graus de liberdade, o que indicava que, além da rotação, a molécula deveria entrar também em vibração, porém sem atingir sete graus.

Moléculas com mais átomos, como as da amônia, deveriam apresentar grau de liberdade mais elevado e, experimentalmente, este gás se comporta como se tivesse sete graus de liberdade.

A dificuldade residia em conciliar a razão dos calores específicos com um teorema fundamental de toda a teoria cinética: o teorema da equipartição de energia. Segundo esse teorema, todos os graus de liberdade, incluindo translação, rotação e vibração deveriam contribuir igualmente, em qualquer temperatura. Isso significa que a energia total de uma molécula se divide igualmente entre os diferentes graus de liberdade sendo $\frac{1}{2}KT$, a quantidade de energia que corresponde a cada um. A expressão graus de liberdade, neste caso, se refere ao número de termos quadráticos

²³⁸ Boltzmann, 1877 citado por Brush (1976b, p. 354).

²³⁹ Consideremos, por exemplo, a colisão frontal entre dois átomos. No instante do choque, os dois átomos estão imóveis. Onde se encontra agora a energia cinética associada ao seu movimento antes da colisão? Se considerarmos que ela se transformou em uma energia potencial associada a uma modificação das tensões elásticas no íntimo dos dois átomos, estaremos atribuindo a um átomo uma estrutura interna, o que contradiz a própria definição de átomo – simples e indivisível.

independentes, isto é, termos nos quais intervém o quadrado de uma coordenada ou quantidade de movimento (velocidade) requerida para expressar a energia total da molécula. A energia de translação pode ser escrita como a soma de três termos quadráticos onde os três componentes da velocidade aparecem. Desse modo a contribuição da energia de translação, considerando que cada termo contribui com $\frac{1}{2}KT$, será por molécula.

A energia de rotação é de natureza cinética e depende exclusivamente do quadrado do momento angular. Disso resulta que cada tipo de rotação que varia com a temperatura contribui com $\frac{1}{2}KT$ para a energia. Para moléculas diatômicas que se comportam como um halter rígido, a contribuição total da energia de rotação resulta em KT .

Por outro lado, a energia de vibração é em parte cinética e em parte potencial. Cada uma delas se expressa por um termo quadrático. Desta maneira, cada forma de vibração deverá contribuir com KT para a energia total da molécula.

Encontramos aqui, pela primeira vez, uma indicação clara de que a mecânica clássica deixa de ser aplicável no domínio atômico. Maxwell foi provavelmente o primeiro a perceber este problema. Numa conferência que deu em 1869, referiu-se a ele nestes termos: “apresentei-lhes agora o que considero a maior dificuldade até hoje encontrada pela teoria molecular”.²⁴⁰

Nos cálculos da razão dos calores específicos, os graus de liberdade de vibração não tinham sido considerados. De acordo com a heurística do programa, hipóteses simplificadoras seriam eliminadas quando houvesse evidências independentes do contrário e a existência das linhas espectrais indicava que as moléculas executavam intensos movimentos de vibração ao se moverem entre as colisões.

A razão calculada entre os calores específicos não estava de acordo com a razão determinada experimentalmente. Os valores experimentais indicavam, muitas vezes, a ausência do efeito de vibração, o que implicava uma restrição no movimento interno das moléculas e conflitava com os dados fornecidos pela espectroscopia.

²⁴⁰ A explicação destes dados experimentais só será possível com a quantização da energia pela mecânica quântica. (NUSSENZVEIG, 1999, p. 253).

A importância da segunda teoria de Maxwell reside principalmente na previsão das propriedades dos gases em equilíbrio, independentemente de um modelo molecular, e no correto tratamento das propriedades de transporte.

Boltzmann propôs modelos diferentes, em 1871 e em 1876, tentando acomodar as evidências espectrais com os calores específicos e o Teorema de Equipartição da Energia, porém sem sucesso. Suas propostas foram criticadas por W. Thomson, Loschmidt, Poincaré e outros.

Esta situação levou Maxwell a considerar um modelo molecular básico compatível com ambas as propriedades dos gases: espectral e térmica. Ele pensou que o átomo de vórtice pudesse corresponder a esse modelo, uma vez que nesse caso o comportamento atômico resultava de princípios puramente mecânicos. As dificuldades analíticas para resolver as equações de movimento do vórtice eram, entretanto, enormes. De um modo geral, tornou-se impossível demonstrar que um anel de vórtice complexo não tinha um número infinito de modos de vibração e, portanto, um calor específico infinito.

Segundo Clark (1976), a degeneração do programa cinético após 1880 se deve ao fato de que todas as teorias que se incluíam no programa continham anomalias. O teorema da entropia era incompatível com a segunda lei fenomenológica, pois nos anos setenta do século XIX, Boltzmann não considerava a segunda lei da Termodinâmica como uma lei de natureza essencialmente estatística. Sua formulação do teorema H afirma que a entropia necessariamente aumentaria nos processos irreversíveis. O aumento da entropia era expresso como uma certeza e não como uma probabilidade. Outra questão não menos importante era a da razão entre o calor específico a pressão constante e a volume constante, que foi uma questão particularmente intratável por diferentes teorias. Sobre o assunto Clark (1976) comenta:

Há uma analogia aqui com a situação do programa do éter no final do século XIX. [...] O problema para o programa do éter era fornecer um modelo mecânico para o éter, que concordasse com a sua função de suporte do fenômeno eletromagnético; além disso, o éter devia estar igualmente em repouso e em movimento constante simultaneamente. Semelhantemente, a molécula devia ser elástica, não perfeitamente rígida, para permitir as vibrações de seus átomos internos e, até aquele momento, a energia de vibração não desempenhava nenhum papel na capacidade térmica de um gás. O modelo molecular possuía propriedades contraditórias. (CLARK, 1976, p. 86).

Como vimos, o atomismo físico podia tomar diferentes modelos como as esferas elásticas em uma teoria mecânica, os centros de força em uma teoria dinâmica e até anéis de vórtices no modelo hidrodinâmico. O uso heurístico do atomismo na teoria cinética não foi tão bem sucedido, no mesmo período, quanto o uso do atomismo químico para explicar as propriedades e as reações químicas.

9 AS TEORIAS CONCORRENTES E OS DEBATES ATÔMICOS

Com efeito, é impossível negar que, a par de idéias metafísicas que dificultaram o avanço da ciência, têm surgido outras – tais como o atomismo especulativo – que o favoreceram. (Popper, 1988).

Na Química, a idéia de Dalton de identificar os elementos com átomos de pesos atômicos diferentes e distintos, não foi amplamente aceita por seus contemporâneos, pois muitos dentre estes, ansiavam por uma teoria da matéria com um só tipo de partícula.

Outras teorias concorreram com a hipótese atômica daltoniana como o equivalentismo, os átomos pontuais de Boscovich, os átomos de vórtice de éter de W. Thomson, a hipótese de Prout da unidade da matéria, a química-matemática de Brodie e o energetismo. De forma concisa, para substituir a hipótese atômica, os programas de pesquisa disponíveis podem ser incluídos em três abordagens: o uso do conceito de matéria contínua e homogênea como na hidrodinâmica, o uso de equivalentes e volumes como na Química metodologicamente positivista (convencionalismo) e a aplicação dos conceitos termodinâmicos tanto na Física quanto na Química, com o objetivo de restabelecer suas leis fundamentais baseadas no conceito de energia (fenomenalismo).

241

9.1 O Equivalentismo

Jeremias B. Richter (1762-1807) formulou o conceito de equivalência, antes mesmo de Dalton desenvolver a sua teoria atômica. Seus experimentos e teorias podem ser encontrados principalmente em três grandes obras, dentre as quais o *Anfangsgründe der Stöchiometrie oder Messkunst chymischer Elemente*, que contém a lei das

²⁴¹ Os átomos pontuais e a hipótese de Prout são teorias que usam o conceito de matéria discreta como a teoria atômica de Dalton.

proporções recíprocas, generalizada em 1792, como se segue: “quando duas soluções são misturadas e a decomposição procede, os novos produtos resultantes são quase sempre neutros. Os elementos devem ter, portanto entre eles, certa razão fixa de massa”. (PARTINGTON, 1962, p. 676).

Richter chamava os ácidos e as bases de elementos, porém mais tarde estendeu sua idéia para outras classes de compostos e também para os verdadeiros elementos. Determinou os pesos de várias bases que reagem com pesos idênticos de um ácido. Neste caso, o ácido era o elemento determinante e os pesos das bases eram os elementos determinados (1795). Representou as séries de proporções de combinação para cada ácido e base separadamente em uma tabela.

Na figura 53, (LEICESTER, 1971, p. 152) Richter mostrou a quantidade, em partes, de cada base que é necessária para neutralizar 1000 partes de ácido sulfúrico ou partes equivalentes de diferentes ácidos. Para descrever seu campo de estudo, cunhou o vocábulo *Estequiometria*, do grego, que significa medir algo que não pode ser dividido. Sua tabela foi essencialmente a primeira tabela de equivalentes, embora este termo ainda não fosse usado. O termo equivalente foi introduzido no século XVIII por H. Cavendish e retomado por Richter. (OKI, 2009, p. 1076).

| Bases | | Acids | |
|----------|------|------------|--------|
| Alumina | 525 | Fluoric | 427 |
| Magnesia | 615 | Carbonic | 577 |
| Ammonia | 672 | Fatty | 706 |
| Lime | 793 | Muriatic | 712 |
| Soda | 859 | Oxalic | 755 |
| Strontia | 1329 | Phosphoric | 979 |
| Potassia | 1605 | Formic | 988 |
| Baryta | 2222 | Sulfuric | 1000 |
| | | Succinic | 1209 |
| | | Nitric | 1405 |
| | | Acetic | 1480 |
| | | Citric | 1683 |
| | | Tartaric | 1694 * |

Figura 53 – Tabela de Richter de massas de ácidos e de bases que se equivalem.

A tabela de Richter só se tornou amplamente conhecida após sua reprodução no trabalho *Recherches sur les lois de l'affinité*, de Berthollet, que foi traduzido para o

alemão em 1802, por Ernst G. Fischer. Em 1810, na quarta edição do seu livro *System of Chemistry*, Thomson listou os pesos de ácidos e de bases que se neutralizavam.

Richter antecipou Proust no que diz respeito à lei das Proporções Constantes, porém a prova experimental da lei foi fornecida por Proust em 1799.

Toda fase infinitamente pequena contém uma parte infinitamente pequena da força de atração química ou afinidade. [...] Se um composto neutro é formado a partir de dois elementos, então, se ambos os elementos estão no mesmo estado em dois casos, a razão das massas é a mesma no primeiro caso e no segundo.²⁴²

A lei das proporções recíprocas é a pedra fundamental do equivalentismo, a qual, em uma de suas formas, estabelece que toda reação química ocorre mantendo proporções em peso representadas por pesos equivalentes elementares. Para cada elemento, é possível determinar um ou mais pesos equivalentes, que, para o referido elemento, forma uma série de submúltiplos inteiros e pequenos de um número característico (frequentemente, com algumas exceções, este número é um peso equivalente).

Por exemplo, se uma parte por peso de hidrogênio combina-se com oito ou com dezesseis partes por peso de oxigênio para formar a água ou peróxido de hidrogênio, oito e dezesseis são pesos equivalentes do oxigênio em relação ao hidrogênio tomado como unidade. No caso especial da água, sua presença por toda parte deu origem a uma conveniente definição operacional de peso equivalente como aquela quantidade de um elemento que substitui ou se combina com oito partes de oxigênio ou uma parte de hidrogênio. O equivalente de um dado elemento A era expresso a partir do óxido de A, em termos de partes de A para oito partes de oxigênio. Claramente, o conceito só se aplica para compostos formados apenas por dois elementos: o testado e o padrão.

Definidos dessa forma, os pesos equivalentes elementares tinham três características importantes: primeiro, são calculados diretamente dos dados analíticos, portanto, são entidades empíricas; segundo, dependem do composto analisado e a maioria dos elementos exibia mais de um peso equivalente; terceiro, para um dado

²⁴² Richter, 1792, citado por Partington (1962, p. 680).

elemento, o peso equivalente é comumente idêntico ao seu peso atômico ou um submúltiplo exato deste. Por exemplo, de acordo com a definição operacional, os pesos equivalentes do nitrogênio são 14; 7; 4,7; 3,5 e 2,8, resultante das análises de N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 e N_2O_5 , respectivamente.²⁴³

O termo equivalente foi popularizado²⁴⁴ por Wollaston no seu artigo *A Synoptic Scale of Chemical Equivalents*, publicado em 1814. Vários historiadores perceberam que Wollaston empregou o conceito em um sentido fundamentalmente diferente do sentido moderno no artigo. Wollaston escolheu apenas um equivalente para cada elemento, estabelecendo-o como constante e usou este valor para calcular as fórmulas para os compostos dos quais o elemento era um constituinte. A escolha do equivalente era determinada pela fórmula hipotética do óxido mais baixo do elemento em questão. Ao usar uma fórmula suposta para fixar de qualquer modo outro parâmetro variável, Wollaston transferiu a operação inteira do domínio do experimento para o domínio da teoria.

Wollaston listou os equivalentes para um total de noventa elementos e foi o quarto químico a publicar uma tabela de pesos elementares.²⁴⁵ O sistema de pesos de Wollaston tornou-se imensamente popular particularmente na Grã Bretanha. Assim, o atomismo foi baseado exclusivamente no experimento e separado das conjecturas sobre a natureza dos átomos encontradas no *New System* de Dalton ou no mínimo de outras conjecturas parecidas. Na Grã Bretanha, os pesos de Wollaston foram usados quase exclusivamente até os anos 1860. Na Alemanha, eles foram ofuscados pelo sistema de Berzelius durante anos. Só começaram a ser utilizados com o apoio de Leopold Gmelin em meados dos anos 1840 e mantiveram sua influência por cerca de quinze a vinte anos depois. Os químicos franceses seguiram os pesos tanto de Wollaston quanto de Dumas, químico cujo sistema coincidia com o de Wollaston, exceto para o peso do carbono. No sistema de Dumas, o peso do carbono era a metade do peso atribuído no sistema de Wollaston.

²⁴³ Nesse caso, a massa do nitrogênio foi tomada como 7 e a do oxigênio como 8.

²⁴⁴ O termo já tinha sido usado por Cavendish em 1767 e pelo próprio Wollaston em 1808. (ROCKE, 1984, p. 18).

²⁴⁵ Dalton, Davy e Thomson já haviam publicado tabelas de pesos. Berzelius também apresentou sua tabela de pesos atômicos em 1814.

Segundo Roche, as quantidades estipuladas por Wollaston são operacionalmente idênticas aos pesos atômicos, exceto para nitrogênio, ferro, fósforo e cobre, isto é, em apenas quatro casos, Wollaston discordou de Dalton quanto à fórmula a ser usada no cálculo do equivalente. (ROCKE, 1984, p. 64). Apesar dos esforços de Wollaston para produzir um sistema empírico, seu resultado acabou por ser operacionalmente idêntico ao resultado teórico de Dalton. As quantidades de Wollaston eram mais próximas da experiência apenas no sentido de que eram obtidas a partir de fórmulas determinadas por uma suposição mais simples e se considerava explicitamente que as quantidades possuíam condição meramente convencional. Wollaston é geralmente descrito como um crítico da teoria atômica ou como um indeciso em relação a ela. Entretanto, entre 1807 e 1812, Wollaston apoiou a teoria atômica de Dalton e implicitamente defendeu os átomos químicos em seu artigo sobre os equivalentes. Como já foi citado, no artigo de 1808, sobre as proporções múltiplas, Wollaston se referiu à necessidade de se adquirir uma concepção geométrica do arranjo relativo dos átomos elementares em três dimensões. Wollaston pretendia explicar racionalmente sua descoberta de que compostos de potassa e ácido oxálico podiam ser preparados nas proporções 1:1, 1:2 e 1:4, porém não 1:3, supondo que as partículas são esféricas na sua extensão virtual e que se repelem quando semelhantes. Ele afirmou que compostos com forma AB, AB₂ e AB₄ seriam estáveis em um arranjo linear ou tetraédrico, porém o composto com forma AB₃ em arranjo trigonal plano não seria estável.

Wollaston fez uso de uma abordagem atomista para discutir a clivagem dos cristais no artigo *On the elementary Particles of Certain Crystals*, em 1812 e para discutir a constituição da atmosfera, no artigo *On the Finite extent of the Atmosphere*, em 1822. Neste último artigo, Wollaston concluiu que toda a matéria é composta por átomos e se expressou como se segue:

Podemos concluir sem hesitação que essas quantidades equivalentes que temos aprendido apreciar por meio de números proporcionais, expressam verdadeiramente os pesos relativos dos átomos elementares, o último objeto da pesquisa química. (ROCKE, 1984, p. 65).

Wollaston se converteu cedo ao atomismo e as evidências sugerem que ele defendeu a teoria atômica consistentemente até o fim de sua vida, embora, esta posição seja dissonante da seguinte afirmação, feita no artigo de 1814: “eu não desejo distorcer

minhas quantidades de acordo com uma teoria atômica, mas tenho me empenhado para tornar a conveniência da prática meu único guia”.²⁴⁶

De acordo com Rocke, Wollaston parece ter ficado perturbado pelas arbitrariedades das regras de procedimento que os químicos deviam seguir no processo de decisão das fórmulas e desanimado com a forma com que Dalton e Davy usaram suas próprias regras na época. Wollaston tentou superar essa arbitrariedade escolhendo a regra mais simples e aderindo a ela de forma meticulosa, supondo que o mais baixo óxido do elemento em questão era o monóxido binário.

O propósito de Wollaston ao publicar seu artigo de 1814 era prático: descrever sua nova “escala sinóptica de equivalentes químicos,” isto é, um tipo de regra para o rápido cálculo das quantidades estequiométricas. Na sua comunicação do artigo, em 1813, este continha apenas uma explicação desse instrumento.²⁴⁷ Interessado apenas na conveniência prática, Wollaston não tinha a intenção de que as quantidades de sua escala fossem absolutas, nem pretendia declarar sua aceitação ou rejeição à teoria atômica, porém, quando comparamos os pesos equivalentes da sua tabela com os pesos atômicos de Dalton de 1810, verifica-se que esses só discordam dos pesos atômicos em relação a quatro elementos: fósforo, ferro, cobre e nitrogênio. Apesar dos esforços de Wollaston para produzir um sistema empírico, seus resultados tornaram-se operacionalmente idênticos ao sistema teórico de Dalton. Os números de Wollaston só eram mais próximos do experimento, no sentido de que se originavam de fórmulas determinadas por uma suposição *a priori* mais simples e, de que os números possuíam caráter explicitamente convencional. Esta suposição se resumia em considerar que as moléculas dos óxidos continham apenas um átomo do elemento oxidado e que as moléculas do mais baixo óxido em uma série continham um átomo de oxigênio. (ROCKE, 1984, p. 83). Posteriormente, ele afirmou que seus pesos equivalentes correspondiam aos pesos atômicos, evitando qualquer menção a essa questão teórica em 1814. (ROCKE, 1984, p. 66). Segundo Thuillier, “o equivalentismo foi a versão prudente do atomismo”. (THUILLIER, 1994, p. 180).

²⁴⁶ Wollaston, 1814 citado por Rocke, (1984, p. 63).

²⁴⁷ Berzelius foi quem o convenceu a expandir o artigo e a adicionar um resumo histórico sobre as proporções definidas até o momento.

9.2 Os Átomos Pontuais

A concepção de átomos pontuais para a estrutura da matéria é pós-newtoniana e seu maior expoente foi o jesuíta Roger Boscovich, que começou sua educação no colégio jesuíta de Dubrovnik. Em 1725, tornou-se membro da ordem dos Jesuítas e foi enviado para Roma, sendo ordenado em 1744. Em 1760, tornou-se membro da *Royal Society*. Foi uma figura polivalente, com um importante percurso na história da ciência: filósofo natural, matemático, astrônomo e geodésico. Situou-se entre a filosofia natural de Newton e Leibniz, em um extremo, e a filosofia natural de Faraday, em outro, mas, ao mesmo tempo, muito longe de ambas.

Boscovich é incluído na tradição dinâmica de explicar a natureza. Esta tradição foi iniciada por Leibniz e abraçada posteriormente por Immanuel Kant. Segundo essa tradição, todos os fenômenos da natureza, inclusive a matéria, são manifestações de força, (ABRANTES, 1998, p. 73) opondo-se à tradição mecânico-cartesiana, que atribui à matéria, como única qualidade, a extensão.

Boscovich enunciou sua primeira lei Universal de Forças tendo se inspirado em parte na lei de continuidade de Leibniz e em parte na famosa Questão 31²⁴⁸, com a qual Newton concluiu a quarta edição (1730) do seu *Opticks*. Nesta, Newton questionou especulativamente se não poderiam existir ambas as forças, atrativa e repulsiva, alternadamente ativas entre partículas da matéria. Boscovich combinou as forças de atração e repulsão em um só átomo, diferentemente de Isaac Newton, que especulou sobre a atração e repulsão, colocando-as separadamente, na matéria e no éter respectivamente.

Em 1745, no *De Viribus Vivi*, Boscovich observou que, no impacto por contato, a velocidade mudaria de valor subitamente, de forma descontínua, o que contrariava o princípio de continuidade da natureza. Sua conclusão foi de que a colisão se processa por uma força que atua à distância fazendo a velocidade mudar progressivamente. A partir do mesmo princípio, Boscovich concluiu também que a impenetrabilidade dos corpos é devida a uma força repulsiva entre centros de força. A

²⁴⁸ Na quarta edição do *Opticks*, em 1730, havia 31 questões. A trigésima primeira foi a famosa questão que nos próximos duzentos anos estimulou um grande número de especulações e desenvolvimento nas teorias da afinidade química.

força pode, na sua concepção, ser repulsiva ou atrativa, variando de um caso a outro, conforme a distância com que os elementos estão separados. À medida que a distância diminui, tendendo a zero, a repulsão predomina e cresce ao infinito, de modo a tornar o contato, entre as partículas, impossível. Boscovich inferiu que haveria pontos de equilíbrio em que a força se anularia, o que chamou de *limes*. Alguns destes pontos são pontos de equilíbrio estável para as partículas contidas neles e outros são pontos de equilíbrio instável.

O comportamento destes *limites* e as áreas entre eles habilitaram Boscovich a interpretar coesão, impenetrabilidade, extensão e muitas propriedades físicas e químicas da matéria, incluindo a emissão de luz. (MARKOVICH, 1970-1980, p. 330). A força de repulsão tornava os átomos impenetráveis e impedia a matéria de ser contínua. A lei de forças de Boscovich era particularmente importante por causa das suas consequências para a constituição da matéria. A coesão, por exemplo, depende do limite entre atração e repulsão. Nas suas próprias palavras: “Todas as coisas dependem da composição das forças com as quais as partículas da matéria agem umas sobre as outras; e a partir dessas verdadeiras forças como um assunto de fato, todo fenômeno da natureza tem origem”. (BOSCOVICH, 1922, orig. 1763, p. 37).

Na sua teoria, a matéria se reduzia a um complexo de forças ou poderes que variavam de intensidade e qualidade conforme a extensão, podendo ser de atração ou repulsão. Na figura 54, o padrão de forças de um átomo boscoviciano é representado graficamente. (WILLIAMS, 1970-1980, p. 530). O átomo consiste apenas em um centro de força representado pelo ponto matemático **O**. Do lado oposto, além de **H**, a força atômica é atrativa, diminuindo inversamente com o quadrado da distância e desse modo satisfazendo o princípio newtoniano da atração universal. De **H** até **A**, a força varia de acordo com a distância de **O**, de uma maneira contínua de atração para repulsão, e retorna para atração. O número de tais variações pode ser multiplicado à vontade para explicar os fenômenos. De **A** a **O**, a força torna-se crescentemente repulsiva, atingindo a repulsão infinita em **O** e, portanto, preservando a impenetrabilidade como uma característica de matéria.

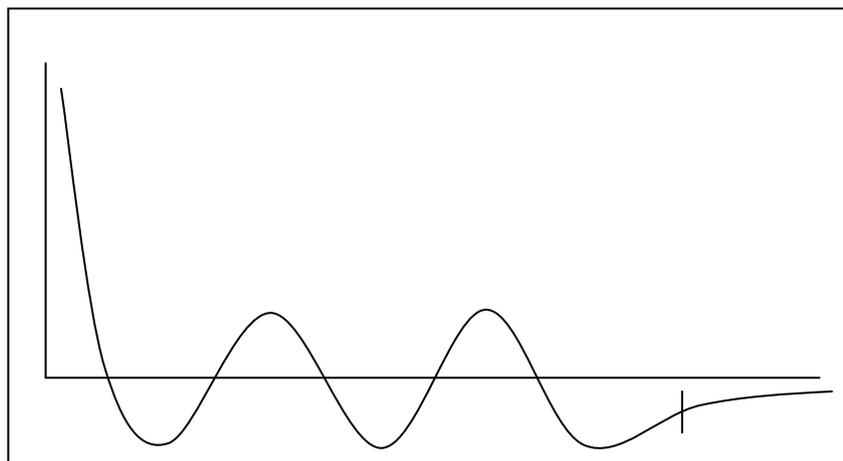


Figura 54 – Gráfico de padrão das forças de um átomo de Boscovich

Na filosofia natural de Boscovich, os elementos primários da matéria são puros pontos reais, homogêneos, simples, indivisíveis, sem extensão e distintos dos pontos geométricos apenas por possuírem inércia e interação mútua entre si. A matéria extensa torna-se então uma configuração dinâmica de um número finito de centros de interação. Os elementos são aglomerados dessas partículas cujas propriedades químicas específicas são diretamente resultantes do padrão de forças produzido pela infinita associação de átomos pontuais – centros em uma complexa “teia de forças”.

Estes átomos pontuais foram comparados por Boscovich a pontos que formam uma linha de letras do alfabeto. Uma combinação destes átomos-pontuais formava um elemento químico, do mesmo modo que a combinação de pontos forma uma letra. A combinação de elementos resulta em compostos químicos, etc. Em último caso, a “matéria” é única. Estruturas observáveis resultam de arranjos de partículas em níveis sucessivos de complexidade.

Este sistema era de um apelo particular para os químicos de tendências filosóficas, pois reconciliava simplicidade e complexidade, colocando uma ordem fundamental no lugar de uma confusa taxonomia engendrada pelos inumeráveis compostos químicos e um número sempre crescente de elementos químicos. Isto também lançava alguma luz sobre problemas especificamente químicos, como a afinidade eletiva, pela referência aos modelos de forças que podiam interagir para criar compostos estáveis. Davy considerou, em seus últimos anos, que a teoria de Boscovich teve alguma importância no desenvolvimento de suas idéias. (WILLIAMS, 1970-1980, p. 530).

Uma consequência dos átomos pontuais é a de que os átomos de Boscovich, como força, eram infinitos em extensão, porque as forças associadas com os átomos se estendiam infinitamente. (WILLIAMS, 1970-1980). Todas as associações no nível molecular eram, portanto, verdadeiramente uma interpenetração desses “campos de força”, para usar uma terminologia atual. O deslocamento de uma partícula, em qualquer lugar do universo, afetaria todas as outras partículas. O encadeamento dessas partículas de força permitia que a força fosse transferida por meio de vibração.

Essa concepção foi usada por Faraday, em 1838, para explicar a decomposição eletroquímica, e, em 1846, para explicar a propagação da luz sem recorrer a um éter.

A mesma idéia conduziu Faraday às famosas linhas de forças que são consideradas as antecessoras imediatas do conceito de “campo”, conforme desenvolvido por Maxwell. A transmissão da força por vibração, as linhas de força e o campo expressam em comum, fundamentalmente, a recusa em aceitar a possibilidade de uma ação à distância no domínio dos fenômenos elétricos e magnéticos.

9.3 Os Átomos de Vórtices de Éter

Em 1867, William Thomson apresentou um artigo intitulado *On Vortex Atoms* à Royal Society de Edimburgo e deu início aos fundamentos matemáticos para a hipótese de que o espaço é continuamente ocupado por um fluido incompressível, sem fricção, que não está submetido à força alguma e que todo fenômeno material depende somente do movimento criado nesse fluido. Com isso, ele pretendia integrar duas tendências filosóficas conhecidas desde a antiguidade sobre a constituição da matéria, numa única visão de matéria e movimento (pleno x vazio e contínuo x discreto).

O átomo de vórtice surge da necessidade de conciliar a dualidade sustentada por evidências teóricas e empíricas tanto a favor de uma concepção discreta quanto de uma visão contínua da matéria. Deveria desempenhar um papel explicativo para várias questões colocadas na segunda metade do século XIX, que vão desde a elasticidade dos gases até as diferentes raías obtidas para um mesmo elemento químico, bem como a diversidade e a quantidade dos elementos, reveladas pela análise espectral, representando, portanto, a unidade para uma teoria do mundo físico.

O interesse de William Thomson sobre concepções atômicas pode estar relacionado com o progresso da análise espectral e da mecânica estatística que sugeriam

uma estrutura atômica da matéria. A citação seguinte foi retirada de uma carta para Stokes em 1857: “Agora eu penso que hidrodinâmica será a raiz de toda ciência física, e, no presente, nada supera a beleza da sua matemática”.²⁴⁹ É importante ressaltar que o desenvolvimento de analogias hidrodinâmicas pressupõe uma concepção contínua da matéria, o que contrasta fortemente com o referido interesse de William Thomson por concepções atômicas.

A análise espectral propiciou, a partir dos anos oitocentos e sessenta, a descoberta de novos elementos químicos, o que reforçava a hipótese atômica pela variedade de elementos identificados até o momento e pelo fato de que cada elemento podia ser identificado pelo seu espectro. Ao mesmo tempo, o fenômeno indicava uma estrutura interna para o átomo, a fim de justificar as diferentes raias obtidas para um mesmo elemento. Esse requisito estava implicitamente colocado a partir do fenômeno experimental da espectroscopia.

O sucesso da ciência molecular também reforçava a hipótese atômica: a primeira estimativa numérica do diâmetro de uma molécula foi feita por Loschmidt em 1865, a partir do livre caminho médio e do volume molecular. (MAXWELL, 1890, orig. 1878, p. 460). Outras determinações do mesmo tipo também foram feitas por Stoney, em 1868, e pelo próprio William Thomson, em 1870, que, além desse método, também obteve resultados a partir de bolhas de sabão e de experimentos eletroquímicos com cobre e zinco. A hipótese molecular passa a ser uma realidade, uma vez que se torna um “quase-observável” e sua investigação uma meta do empreendimento científico. Maxwell, em *Atom* (1878), artigo escrito para a nona edição da *Encyclopaedia Britannica*, chama atenção para a importância dessas determinações:

O diâmetro e a massa de uma molécula, estimados por esse método, são naturalmente, muito pequenos [...] eles devem ser corrigidos por experimentos mais precisos e extensos à medida que a ciência avança; porém o principal resultado, e que parece estar bem estabelecido, é que a determinação da massa de uma molécula é um legítimo objeto de pesquisa científica e que esta massa não é de modo algum tão pequena, a ponto de não ser mensurável. (MAXWELL, 1890, orig. 1878, p. 460).

²⁴⁹ W. Thomson, 1857 citado por Smith e Wise (1989, p. 396).

O interesse de William Thomson por vórtices era anterior à demonstração dos anéis de fumaça por Tait e surgiu a partir de uma fascinação geral por vários tipos de movimento rotacional. Somou-se a esse interesse, o entusiasmo que a exibição de Tait, em janeiro de 1867, lhe causara. É possível que a demonstração de Tait ²⁵⁰, figura 55, tenha suscitado relações com as propriedades requeridas pelos átomos: a não-divisibilidade e a impenetrabilidade aliadas a outras requeridas no atual estágio de conhecimento, como a elasticidade, a possibilidade de vibração, sugerindo uma explicação dinâmica – “todos os fenômenos poderiam ser reduzidos às leis de movimento e impacto”. (SILLIMAN, 1963, p. 465).

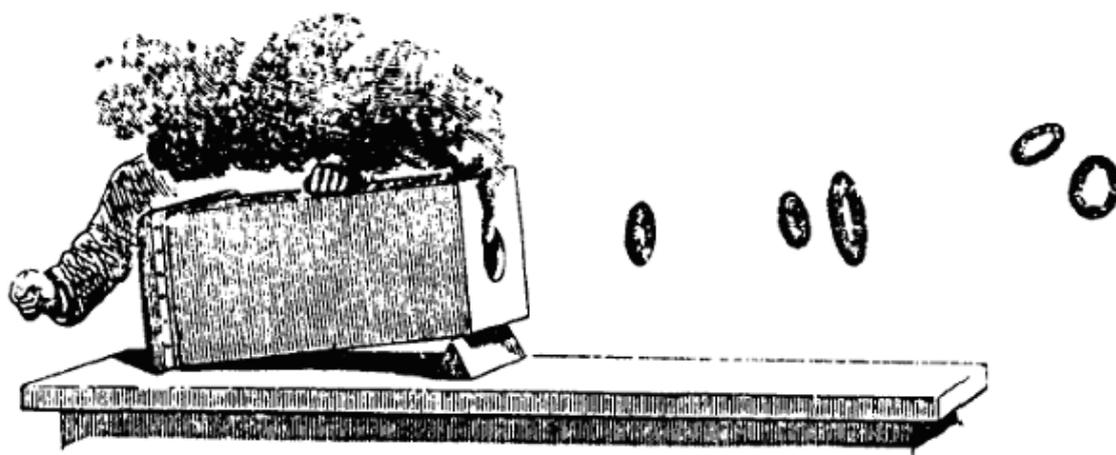


Figura 55 – Aparelhagem de anéis de fumaça de Tait - 1867

Ainda em *Atom*, (MAXWELL, 1890, orig. 1878) Maxwell limitaria a três os requisitos essenciais a que um átomo deveria satisfazer: tamanho permanente, capacidade de movimento interno e vibração, e quantidade suficiente de possíveis características para que houvesse diferença entre átomos de diferentes tipos. Para William Thomson, os critérios não deveriam ser diferentes e os anéis de fumaça de Tait pareciam satisfazer os três requisitos. Expelidos de duas caixas situadas em ângulos variados uma em relação à outra, esses anéis se comportavam de modo curioso. Dentro

²⁵⁰ Para despertar o interesse de W. Thomson pelo tratamento matemático do movimento de vórtice em um meio contínuo, tratado no artigo de Helmholtz de 1858, Tait decidiu ilustrar o teorema geral de Helmholtz sobre a invariância dinâmica dos vórtices nas suas aulas de Física projetando um experimento com anéis de fumaça. (EPPLE, 1998, p. 319).

das caixas, a substância sulfato de magnésio produzia uma densa fumaça branca que tomava a forma de anéis ao sair pelo orifício da caixa. (EPPLÉ, 1998, p. 319).

A permanência do átomo explicaria as qualidades distintas da matéria que não se alteram. Várias experiências demonstravam que as propriedades químicas e físicas se mantinham para cada substância independentemente de tempo e lugar. As leis das proporções fixas e múltiplas eram explicadas pela suposição de diferentes tipos de átomos, cada tipo com seu característico peso invariável. Do mesmo modo, a teoria cinética dos gases foi desenvolvida parcialmente considerando que, para moléculas do mesmo tipo, era possível atribuir a mesma massa, o que significava que a massa média delas era uma constante estatística de grande estabilidade. Todas as evidências apontavam que as características primárias dos átomos eram sua permanência, estabilidade e invariabilidade e a secundária era que eles fossem responsáveis por manifestações de elasticidade e inércia. Estas duas últimas eram derivadas amplamente do papel que desempenhavam na teoria cinética dos gases. Outra condição geral era a de que o modelo atômico possuísse um número suficiente de características possíveis para ser responsável por diferentes tipos de matéria. Já eram conhecidos cerca de sessenta elementos e a variedade de compostos obtidos a partir destes elementos requeria uma explicação em termos atômicos, uma vez que não eram combinações simples dos elementos. A última condição imposta se referia à capacidade interna de vibração. A conexão descoberta por Bunsen e Kirchhoff, em 1859, entre certas raias do espectro e certos tipos de matéria sugeria a suposição de um ou mais períodos fundamentais de vibração na matéria e, mais ainda, induzia ao pensamento de que aquilo que distingue um tipo de matéria de outro, o átomo, constituía a fonte da vibração. (SILLIMAN, 1963, p. 471).

Um programa de pesquisa baseado na hipótese dos átomos de vórtice – anéis feitos de éter e gerados a partir do movimento de vórtice no próprio éter – visava formular uma nova teoria cinética dos gases e ampliá-la para sólidos elásticos e líquidos, incluindo o éter, e propor alguma explicação para o modo de propagação da gravidade. Esta teoria antecipou questões que só começaram a ser esclarecidas em 1913 com o modelo atômico de Bohr. Ela estimulou também o surgimento de um novo campo disciplinar na matemática: a topologia, além de ser um momento interdisciplinar rico entre a física, a química e a matemática.

O referido programa de pesquisa foi o único desse período que tentou explicar a constituição da matéria considerando o fenômeno espectroscópico. Sua abrangência e permanência são relevantes tanto que, em 1883, J. J. Thomson tentou explicar as descargas elétricas através dos gases em termos de átomos de vórtice. Ele tentou também aplicar a teoria de um modo muito interessante na Química para explicar a dissociação dos gases, a diversidade dos elementos químicos. Segundo ele, a valência podia estar relacionada com o número de anéis. De acordo com J. J. Thomson, um elemento químico seria definido como se segue:

Átomos de elementos diferentes são feitos de anéis de vórtices, todos de mesma “resistência”. Alguns desses elementos, entretanto, consistem de apenas um destes anéis, outros de dois unidos, outro de uma curva contínua de dois laços, outros de três etc. Entretanto, nossa investigação mostrou que nenhum elemento pode consistir de mais de seis anéis, se eles estão arranjados de modo simétrico.²⁵¹

9.4 A Hipótese de Prout

William Prout, um médico com forte inclinação à Química, se comprometeu com o reducionismo, as teorias unitárias da matéria e a complexidade dos elementos no início de 1810, quando ainda era um estudante em Edinburgh. Ficou conhecido pela sua hipótese de que os pesos atômicos são múltiplos inteiros do peso do hidrogênio, que é a matéria primordial. Aparentemente ele era muito impressionado pela teoria atômica de Davy, pela lei de Volumes de Gay-Lussac e pelas idéias unitárias contidas no último capítulo de *Elements of Chemical Philosophy* de Davy (1812). O conceito de elemento era operacional e ainda havia uma grande dose de incerteza²⁵² sobre quais substâncias podiam ser seguramente consideradas elementares e quais eram compostos.

²⁵¹ J. J. Thomson, 1883 citado por (KNIGHT, 1967, p. 73).

O produto de uma seção transversal do filamento pela quantidade de rotação nessa seção (velocidade angular de rotação) permanece constante durante o movimento do fluido no tempo. Este produto é denominado **strength**, isto é, a resistência ou permanência do vórtice. (EPPLÉ, 1998).

²⁵²Essa incerteza incluía alkalis metálicos, bem como fósforo e enxofre. Davy, a partir dos seus experimentos, havia sugerido que o hidrogênio pudesse ser um componente do sódio e também do potássio. Isso explicaria a alta combustibilidade e a baixa densidade destes metais, e estava de acordo com a identificação do flogisto com o hidrogênio por Cavendish. Davy estendeu sua teoria ao propor que o hidrogênio era um componente de substâncias combustíveis e, desta forma, incluiu, também, o fósforo e o enxofre. Gay-Lussac e Thenard chegaram à mesma conclusão com relação ao sódio e ao potássio. (IHDE, 1970, p. 156).

Em dois artigos publicados anonimamente em 1815²⁵³ e em 1816²⁵⁴, Prout comunicou suas hipóteses. No seu primeiro artigo, ele mostrou, por cálculos, que as massas específicas de vários elementos no estado gasoso são, provavelmente, múltiplos inteiros exatos daquela do hidrogênio e estendeu essa relação a átomos de vários elementos não conhecidos no estado gasoso. Considerou que o ar atmosférico era um composto químico, já que apresentava composição constante de quatro volumes de azoto para um volume de oxigênio. (PARTINGTON, 1964, p. 222).

Partindo da suposição que a lei de Gay-Lussac era matematicamente precisa, Prout usou dados volumétricos e gravimétricos previamente publicados para revisar os valores dos pesos atômicos existentes. Alguns desses métodos eram bastante ricos em recursos, senão completamente originais. Por exemplo, reconhecendo as imperfeições inerentes em pesar o próprio gás hidrogênio, ele calculou sua densidade de vapor indiretamente a partir da densidade da amônia e do nitrogênio, supondo, inteiras, as proporções de combinação de Gay-Lussac. (ROCKE, 1984, p. 53). Escolhas apropriadas fizeram com que a hipótese parecesse verificada e exata. Alguns dos seus poucos pesos atômicos importantes são: H=1, O=8, N=14, S=16, Cl=36, C=6, todos os valores sendo inteiros exatos.

Segundo Rocke, estes números não sustentam a afirmativa de 1834 de Prout de que ele manteve-se fiel a hipótese de volumes iguais-números iguais.²⁵⁵ A hipótese de múltiplos inteiros era para Prout um ponto de partida para uma profunda concepção reducionista.

O artigo de 1815 de Prout poderia ser tomado como um argumento para se usar H=1, em vez de O=10 como a base para a escala de pesos atômicos. (KNIGHT, 1978, p. 160). Prout procurou mostrar que todos os pesos atômicos são múltiplos inteiros daquele do hidrogênio, isto é, que os pesos são todos inteiros no sistema que adota H=1.

No artigo de 1816, entretanto, Prout tornou sua posição mais clara, ao adotar o volume de hidrogênio igual ao de um único átomo, isto é, em termos atuais, supor que a

²⁵³On the Relation between the Specific Gravities of Bodies in their Gaseous State and the Weights of their Atoms. *Annals of Philosophy* 6, 321-330 (1815).

²⁵⁴Correction of a Mistake in the Essay on the Relation between the Specific Gravities of Bodies in their Gaseous State and the Weights of their Atoms. *Annals of Philosophy*, 7, 111-113 (1816).

²⁵⁵Prout, 1834 citado por Rocke, (1984, p. 53).

molécula de hidrogênio contém apenas um átomo, de modo que seu peso molecular é a unidade. Isto ficou conhecido como o que os químicos chamaram mais tarde, sistema de “um-volume”.

Prout especulou que talvez os átomos de todos os elementos fossem, em última análise, constituídos apenas de hidrogênio e oxigênio ou somente de hidrogênio.

Se isso fosse verdade, constituiria a concretização da antiga busca pelo *protyle*, o último bloco construtor de toda a matéria. Prout tentou fornecer uma base quantitativa para a teoria da unidade da matéria. Esta era a novidade e estava de acordo com o “espírito” da Química na época. Davy já havia observado que o hidrogênio possivelmente se aproximava muito do que se podia esperar de um elemento verdadeiro.

A hipótese dual de Prout de múltiplos inteiros e o *protyle* demonstraram ser duas das mais controvertidas questões na teoria Química até a descoberta dos isótopos um século mais tarde. A reação à hipótese de Prout tomou contornos somente depois que Thomson começou a defender a hipótese de múltiplos inteiros. Thomson foi apenas o primeiro, entre muitos químicos eminentes, que se converteu à hipótese de Prout. Em maio de 1816, Thomson publicou um artigo promovendo os dados e pesos atômicos de Prout e revelando o nome completo do autor anônimo. Ele sugeriu que se alguém adotasse a convenção de colocar ambos, o peso atômico e a densidade de vapor do oxigênio, iguais à unidade, todos os elementos poderiam ser classificados em três grupos: aqueles cujo peso atômico é igual a sua massa específica (oxigênio e gás olefiante), aqueles cujo peso atômico é o dobro da sua massa específica (hidrogênio, nitrogênio, cloro, carbono, água, ácido carbônico, ácido sulfúrico, cianogênio) e aqueles cujo peso atômico é o quádruplo da sua massa específica (amônia, cloreto de hidrogênio, iodeto de hidrogênio, cianeto de hidrogênio).

Isso marca a origem da nomenclatura confusa de pesos atômicos e fórmulas de “dois volumes” e “quatro volumes” que foram usadas até mais tarde no século XIX, como foi explicado no capítulo **A construção do conhecimento na Química**. Cumpre observar que as fórmulas resultaram da vontade de relacionar densidade de vapor com pesos atômicos e moleculares provisórios sem aceitar a hipótese de volumes iguais-números iguais. (ROCKE, 1984, p. 54).

Como já foi mencionado, a teoria atômica de Dalton foi divulgada em primeira mão no *System of Chemistry* de Thomson, e os artigos independentes de Thomson e de

Wollaston, em 1808, sobre os oxalatos ²⁵⁶ deram à teoria uma base sólida nas análises químicas ao fornecerem evidências para as proporções definidas e múltiplas. Thomson aproveitou todas as oportunidades para divulgar o atomismo daltoniano na sua revista *Annals of Philosophy* e seguiu Berzelius e Wollaston, ao adotar o oxigênio ²⁵⁷ como padrão dos pesos atômicos, que começou a determinar com empenho. A notação de Berzelius, usada atualmente para representar os átomos, foi proposta nos *Annals of Philosophy*, embora na época, a notação se referisse a volumes e não a átomos, pois estes eram hipotéticos. (KNIGHT, 1978, p. 162). Contrariamente ao que se possa pensar, Thomson foi, também, um grande divulgador e entusiasta da hipótese de Prout, o que exemplifica uma exceção à regra de que todos aqueles que supunham que os elementos fossem complexos rejeitaram o atomismo daltoniano.

É possível avaliar a extensão do entusiasmo e das questões provocadas pela hipótese de Prout tomando como referência os argumentos de Dumas, em 1859 e dez anos depois. Este entusiasmo justifica-se pelo pressuposto metafísico de que todas as propriedades da matéria seriam decorrentes de diferentes arranjos de um único tipo ou de poucos tipos diferentes de partículas.

Em 1859, Dumas considerou quatro questões que fomentaram ora argumentos contra, ora argumentos a favor da hipótese com seus respectivos resultados experimentais. (KNIGHT, 1978, p. 218). ²⁵⁸ A primeira questão referia-se à observação de que o peso atômico não era um múltiplo inteiro do hidrogênio para todos os elementos, como era o caso do cloro com 35,5 ou de alguns elementos que tinham seus pesos equivalentes fracionários como o bário, magnésio e níquel, cujas frações pareciam ser exatamente a metade ou um quarto. Dumas, então, recorreu à sugestão de Prout que o próprio hidrogênio pudesse ser construído por uma matéria primordial mais simples ainda, a qual não era encontrada isolada e tinha um peso equivalente de um quarto do

²⁵⁶ *On Oxalic Acid*, Phil. Trans. Roy. Soc. 98 (1808): 63-95 e *On Super-Acid and Sub-Acid Salts*, Phil. Trans. Roy. Soc. 98(1808): 96-102. Os dois artigos descrevem as proporções múltiplas nos oxalatos e carbonatos de estrôncio e potássio. Um ano antes, Dalton já havia reconhecido o fenômeno nos carbonatos. (ROCKE, 1984, p. 87).

²⁵⁷ Thomson tomou O=1, Wollaston tomou O=10 e Berzelius tomou O=100 e posteriormente O=16 na sua escala.

²⁵⁸ Dumas se referia sempre ao peso equivalente no lugar de peso atômico, visto que ele era cético em relação aos átomos daltonianos.

peso do hidrogênio. Nesta versão, a hipótese de Prout seria salva e considerada como verificada realmente.

A segunda dizia respeito à própria razão entre os pesos atômicos de elementos ou relacionados quimicamente, como, por exemplo, oxigênio e enxofre, cujos pesos estão numa razão de 1:2 ou sem analogias químicas entre eles como nitrogênio e ferro ou ferro e cádmio, que também exibiam a relação de 1:2, ou ainda o caso dos metais semelhantes molibdênio e tungstênio, que mostravam a relação desconcertante de 48:92 a despeito dos esforços de Dumas para torná-la 1:2. (KNIGHT, 1978, p. 178).

A terceira questão levantada por Dumas se relacionava com a observação das tríades de elementos aparentados, nas quais o peso atômico do elemento do meio era a média exata entre os pesos equivalentes dos elementos extremos, como, por exemplo, cloro, bromo e iodo, mencionados na mesma carta a Ampère citada no capítulo **A Química em três Dimensões**. (DUMAS, 1831, p. 334). Quando verificada, não se mostrou verdadeira para todas as tríades. Esta questão introduzia a quarta e última, referente à possível analogia entre os elementos e os radicais orgânicos, como por exemplo, na produção de séries. Tais resultados, para Dumas, justificavam as dúvidas quanto à irreduzibilidade última dos elementos e indicavam que se poderia esperar sua decomposição. Evidentemente, ele não sugeriu nenhum meio pelo qual a esperada decomposição pudesse ocorrer. (KNIGHT, 1978, p. 219).

Na opinião de Dumas, as análises de Berzelius não eliminavam de modo algum a possibilidade de que os elementos fossem construídos pela condensação da matéria primordial em diferentes arranjos.

Em 1860, Jean Stas, químico belga, publicou um resumo de suas numerosas determinações de pesos atômicos, concluindo, como Berzelius (antes de 1848), que a hipótese de Prout não poderia se sustentar.²⁵⁹ No mesmo ano, Marignac publicou um artigo descrevendo a conclusão oposta. Marignac admitiu que os resultados de Stas eram consideravelmente mais precisos que os seus e todavia não eram próximos dos valores preditos pela teoria de Prout. Ainda assim Marignac se recusou a aceitar que Stas tivesse refutado a hipótese e alegou que muitos pesos atômicos eram

²⁵⁹ *Researches on the Mutual Relations of Atomic Weights*, Bulletin de l'Académie Royale de Belgique [2] 10, 208-336 (1860). Alembic Club Reprints 20, *Prout's Hypothesis*, 208-213 (p.336 incluída).

suficientemente próximos de números inteiros e isso não poderia ser acidental. Segundo Marignac, a lei de Prout deveria ser vista, talvez, como a lei dos gases: precisa para propósitos práticos, porém, provavelmente perfeita se os fatores perturbadores pudessem ser considerados e eliminados. A lei, talvez, expressasse “a razão regular que existe entre esses pesos, exceto por algumas anomalias. A explicação das causas destas, pode no futuro exercitar a sagacidade e a imaginação dos químicos”. (KNIGHT, 1978, p. 223).

Alguém poderia sugerir que esta predição foi verificada por Aston a partir das evidências dos isótopos disponíveis para ele, cerca de sessenta anos mais tarde.

Em 1865, uma nova abordagem para o problema foi indicada por Hermann Koop em um longo artigo, nas *Philosophical Transactions*, sobre calores específicos.²⁶⁰ O ponto original dessas pesquisas era descobrir um modo de determinar o peso atômico a partir dos pesos equivalentes.

Nos anos cinquenta, os químicos frequentemente usavam o peso equivalente como sinônimo do peso atômico. No Congresso de Karlsruhe, em 1860, esse aspecto e o desacordo exibido pelas fórmulas químicas decorrentes dos equivalentes foram discutidos. Chegou-se à conclusão de que os equivalentes eram mais empíricos que átomos ou moléculas. Os pesos equivalentes eram obtidos a partir de análises e, para convertê-los em pesos atômicos era necessário ter alguma indicação de quantos átomos havia no composto analisado. A lei do isomorfismo poderia ser usada como guia, embora se conhecessem compostos isomorfos com números diferentes de átomos. Outro método referia-se ao uso da hipótese de Avogadro, que ainda não era recomendável na época do congresso, embora a teoria cinética dos gases tenha apresentado evidências favoráveis à hipótese. Restava ainda, a lei de Dulong e Petit publicada em 1819, que era empírica e independente da forma da substância. Era, então, expressa como se segue: os átomos de todos os corpos simples têm, exatamente, a mesma capacidade de calor. Em linguagem atual, temos: o produto do peso atômico ou molecular pelo respectivo calor específico é uma constante, que os químicos, da época, chamavam de calor atômico. Para a escala usual ($H=1$), o valor da constante era

²⁶⁰ Dois anos antes, Koop havia publicado um pequeno artigo sobre o mesmo assunto no *Chemical News*.

6,4. Essa lei foi muito útil para decidir se o peso atômico correto de um elemento era seu peso equivalente ou algum múltiplo dele e permitiu a correção de alguns pesos atômicos.

A idéia de Koop era determinar o peso atômico por outro meio qualquer e usar a lei de Dulong e Petit para verificar a natureza elementar da substância, pois se o calor atômico não fosse aproximadamente 6,4, a substância não seria elementar. Ele verificou que a lei falhava gravemente em relação aos não-metais e que a propriedade parecia ser aditiva, isto é, era possível supor que maior simplicidade estivesse relacionada com menor calor atômico. Hidrogênio e carbono, por exemplo, apresentavam, de acordo com seu relato, os menores valores para o calor atômico, respectivamente 2,3 e 1,8. (KNIGHT, 1978, p. 227).

A discussão sobre o atomismo, iniciada pelos químicos que abraçaram com veemência a hipótese de Prout, atingiu o ápice em 1869. O pressuposto metafísico da unidade da matéria era tão atraente que a hipótese de Prout foi reconsiderada por Dumas em sua conferência de 1869, o qual forneceu três argumentos a favor da complexidade dos elementos: seu número excessivo e crescente, sua classificação natural por famílias que apontava para constituintes comuns e a sua analogia com os radicais da Química Orgânica, que eram compostos. Desta vez, entretanto, ele conseguiu citar três argumentos contrários: não havia nenhuma observação sobre a decomposição de qualquer elemento, seus átomos ocupavam o mesmo espaço no estado gasoso e no estado sólido, nos quais elementos relacionados poderiam substituir outros em corpos isomorfos, e seus calores atômicos eram aproximadamente idênticos. Isto, contudo, não era suficiente para garantir que não fossem compostos.

Em 1881, John Stallo em, *The Concepts and Theories of Modern Physics*, referiu-se à insistência dos químicos em considerar os elementos como compostos:

“A incessante recorrência entre os físicos e químicos franceses em tentar exhibir os elementos químicos como compostos ou formas alotrópicas de algum elemento simples fornece prova evidente da restrição lógica resultante

da teoria mecânica atômica para reduzir os átomos primordiais a uniformidade e a igualdade.”²⁶¹

A figura 56 exibe os respectivos pesos atômicos ou equivalentes publicados pelos químicos contemporâneos de Dalton e pela IUPAC em 1971, assim como o elemento que foi tomado como referência para cada um e as divergências que existiam.

TABLE 2
ATOMIC WEIGHTS*^a

| Element | Dalton 1810 | | Davy 1810-1811 | | Davy 1812 | | Thomson 1813 ^b | | Wollaston 1814 | | Berzelius 1814 | | Prout 1815 | | IUPAC 1971 |
|-----------------|----------------|------|-------------------|-------|--------------|------|------------------------------|-------|-------------------|--------|-------------------|---------|---------------|-----|---------------|
| H | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0.132 | 1.06 | 1.32 | 1.06 | 6.636 | 1.06 | 1 | 1 | 1.008 |
| O | 7 | 8 | 7.5 | 8.0 | 15 | 16 | 1.000 | 8.000 | 10.00 | 8.00 | 100.0 | 16.00 | 8 | 8 | 16.00 |
| C | 5.4 | 6.2 | 5.7 | 6.1 | 11.4 | 12.2 | 0.751 | 6.01 | 7.54 | 6.03 | 75.1 | 12.0 | 6 | 6 | 12.01 |
| N ^d | 5 | 5.7 | 13.4 | 14.3 | 26 | 28 | 0.878 | 7.02 | 17.54 | 14.03 | (179.5) | (28.73) | 14 | 14 | 14.01 |
| S | 13 | 15 | 13.6 | 14.5 | 30 | 32 | 2.000 | 16.00 | 20.00 | 16.00 | 201.0 | 32.16 | 16 | 16 | 32.06 |
| P ^u | 9 | 10 | 16.5 | 17.6 | 20 | 21 | 1.320 | 10.56 | 17.40 | 13.92 | 167.5 | 26.80 | 14 | 14 | 30.97 |
| Cl ^p | (29) | (33) | 32.9 | 35.1 | 67 | 71 | 4.498 | 35.98 | (44.1) | (35.3) | (439.6) | (70.33) | 36 | 36 | 35.45 |
| Na | (21) | (24) | 22 | 23.5 | 88 | 94 | 5.882 | 47.06 | 29.1 | 23.3 | 579.3 | 92.69 | 24 | 24 | 22.99 |
| | | | or 44 | or 47 | | | | | | | | | | | |
| K | (35) | (40) | 40.5 | 43.2 | 75 | 80 | 5.000 | 40.00 | 49.1 | 39.3 | 978.0 | 156.5 | 40 | 40 | 39.10 |
| Ca | (17) | (19) | 20.8 | 22.2 | 40 | 43 | 2.620 | 20.96 | 25.46 | 20.36 | 510.2 | 81.63 | 20 | 20 | 40.08 |
| Mg | (10) | (14) | | | 28 | 30 | 1.368 | 10.94 | (14.6) | (11.7) | 315.5 | 50.47 | 12 | 12 | 24.31 |
| Sr | (39) | (45) | | | 90 | 96 | 5.900 | 47.20 | (59) | (47) | 1418 | 226.9 | 48 | 48 | 87.62 |
| Ba | (61) | (70) | | | 130 | 139 | 8.731 | 69.85 | (87) | (70) | 1709 | 273.5 | 70 | 70 | 137.3 |
| Fe | 50 | 57 | 50 | 53 | 103 | 110 | 6.666 | 53.33 | 34.5 | 27.6 | 693.6 | 111.0 | 28 | 28 | 55.85 |
| Cu | 56 | 64 | | | 120 | 128 | 8.000 | 64.00 | 40 | 32 | 806.5 | 129.1 | 32 | 32 | 63.55 |
| Zn | 56 | 64 | | | 66 | 70 | 4.315 | 34.52 | 41 | 33 | 806.5 | 129.0 | 32 | 32 | 65.38 |
| Ag | 100 | 114 | | | 205 | 219 | 12.62 | 100.9 | 135 | 108 | 2688 | 430.1 | 108 | 108 | 107.9 |
| Hg | 167 | 191 | | | 380 | 405 | 25.00 | 200.0 | 125.5 | 100.4 | 2532 | 405.1 | 100 | 100 | 200.6 |
| Pb | 95 | 109 | | | 398 | 425 | 25.97 | 207.8 | 129.5 | 103.6 | 2597 | 415.6 | 104 | 104 | 207.2 |

*Notes are provided on p. 81.

82
Chemical Atomism in the Nineteenth Century

Figura 56 – Pesos atômicos ou equivalentes publicados pelos químicos contemporâneos de Dalton e pela IUPAC, em 1971

9.5 A Química Matemática de Brodie

Nos anos oitocentos e sessenta do século XIX, a concepção de unidade da matéria foi fortemente influenciada pelo trabalho dos espectroscopistas que tinham recentemente começado a investigar o espectro dos corpos celestes (estrelas, nebulosas). Era uma ambição consciente da maioria dos teóricos da espectroscopia, nesse período, usar os dados do seu campo para obter qualquer informação possível sobre a estrutura e as interações de átomos e moléculas.

²⁶¹ Stallo, 1960, p.27 citado por Knight (1978, p. 227).

Essas tentativas seguiam duas linhas principais de investigação. Na primeira, os espectros obtidos nas condições usuais de produção eram observados em detalhes visando descobrir as inter-relações entre os dados acumulados.

A principal tendência de 1860 a 1910, na primeira linha, foi pesquisar leis matemáticas que relacionassem a distribuição das linhas espectrais. Esses pesquisadores, com poucas exceções, utilizaram uma síntese compatível da teoria ondulatória da luz, do desenvolvimento das concepções de partícula dinâmica da teoria cinética e de uma analogia acústico-mecânica. Nessa visão, a substância consistia em partículas de matéria cujas oscilações perturbavam o éter luminífero da mesma forma que as vibrações do som são criadas em um meio material como o ar. Pensava-se que essas partículas oscilantes eram átomos ou moléculas. O contexto teórico aceito frequentemente era aquele em que os movimentos moleculares situavam-se no escopo da teoria cinética, isto é, fora do âmbito da espectroscopia. Espectros contínuos resultavam das vibrações moleculares contra as forças intermoleculares e, portanto, eram observados em sólidos, líquidos e gases mais densos, nos quais estas forças eram mais intensas. Isso explicava porque não eram observados na maioria dos gases. Espectros de banda resultavam de vibrações complexas dos átomos em moléculas compostas. Muitos observadores acreditavam que o espectro de linha resultava de um sistema mais simples de vibrações de átomos devido à existência de forças de outro tipo entre átomos do mesmo elemento na sua molécula. Alguns mais ousados começaram a especular que o próprio átomo químico poderia ser um sistema composto complexo.

As idéias básicas da teoria atômico-molecular do espectro nas bases de uma analogia acústico-mecânica foram introduzidas antes mesmo de 1860. Stokes, em 1852, propôs uma teoria para o fenômeno da fluorescência baseada nas vibrações das *moléculas últimas* do corpo luminoso produzindo vibrações no éter luminífero em uma analogia acústica.²⁶² A idéia de Stokes foi estendida para explicar o fenômeno espectral, por sua própria sugestão em uma carta a William Thomson. Nos anos 1870, uma versão mais limitada da teoria atômico-molecular do espectro, aquela concentrada em sons harmônicos, dominou as investigações no campo espectroscópico. Havia um

²⁶² Stokes, citado por Clifford L. Maier, (1973, p. 97) .

grande empenho para descobrir relações harmônicas simples na mesma linha do espectro.

O contexto da analogia acústica não produziu diretamente um modelo atômico de sucesso, porém contribuiu indiretamente para a aceitação da necessidade de modelos estruturados dos átomos químicos.

Na segunda linha de pesquisa, os experimentadores variavam as condições físicas de produção e observavam os efeitos que estas mudanças provocavam nos espectros. Esta linha foi também uma fonte frutífera para a proposta de modelos atômicos com propósitos espectrais. As mudanças no espectro que ocorriam devido ao aumento de temperatura ou sob modos mais efetivos de excitação eram as mais significativas.

A simplicidade dos experimentos conduziu à expectativa de que cada elemento tinha um espectro único, invariável e característico, sem levar em consideração se o elemento estava livre ou combinado. Se um elemento preservava seu espectro, então, o espectro de um composto seria meramente uma superposição de espectros dos seus elementos constituintes. A análise espectral consistiria em descobrir e separar os grupos de linhas espectrais característicos de cada elemento. Contudo, durante o período compreendido entre 1862-1864, Mitscherlich demonstrou que o espectro dos compostos metálicos era bem diferente do espectro dos seus constituintes analisados separadamente. Além disso, se a temperatura da fonte, da qual o espectro do composto era observado, fosse aumentada, frequentemente o espectro de linha do metal aparecia. A interpretação de Mitscherlich para o fato foi a de que cada composto tinha o seu espectro próprio, de modo algum formado pela superposição dos espectros de seus constituintes e a de que, em temperaturas mais altas, os compostos se decompunham em seus constituintes.

Em 1863-64, Plücker e Hittorf anunciaram que o espectro de um mesmo elemento químico podia ser diferente em condições diferentes de temperatura. Uma grande discussão foi iniciada sobre a possibilidade de existirem espectros múltiplos para uma mesma substância química. Alguns especulavam que as mudanças observadas se deviam a excitação da mesma estrutura de diversos modos, o que permitia a observação de aspectos diferentes do mesmo espectro essencial. Outros afirmavam que, realmente, espectros diferentes eram observados e, que estes resultavam de uma mudança na própria estrutura atômica.

A posição que defendia a existência de espectros múltiplos fez mais adeptos e uma explicação para o fenômeno atribuía, para cada espectro diferente, uma forma alotrópica diferente ou uma combinação diferente dos átomos ou moléculas daquela substância. Esta explicação não foi satisfatória, pois o mercúrio, que era monoatômico, presumivelmente não tinha nenhum mecanismo vibratório interno e exibia um espectro de linha. Alguns, seguindo a linha de interpretação de Mitscherlich, propuseram que as mudanças dos espectros elementares indicavam que os átomos químicos estavam se quebrando em partículas mais simples.

Em 1864, William Allen Miller (Inglaterra, 17/12/1817 – 30/09/1870) e William Huggins (Inglaterra, 07/02/1824 – 12/05/1910), publicaram artigos sobre o espectro de estrelas fixas e nebulosas.²⁶³ No decorrer das experiências que antecederam o artigo, observaram uma linha brilhante no espectro da nebulosa, devida ao nitrogênio, o que indicava tratar-se de um objeto gasoso aquecido, e a ausência das demais linhas do nitrogênio, que deveriam estar aparentes. Huggins sugeriu que este fato poderia indicar uma forma de matéria mais elementar que o nitrogênio, presente na nebulosa.

De acordo com a visão exposta acima, o espectro do elemento consistia de linhas provocadas pelos seus vários componentes. Foi sugerido que as altas temperaturas das estrelas e nebulosas podiam provocar a dissociação dos elementos terrestres em partículas mais simples. Essas especulações foram acompanhadas por Norman Lockyer, que adotou a hipótese de que os elementos químicos eram corpos compostos e observou que uma sequência de espectros era observada quando se submetia uma substância química ao aumento progressivo da temperatura ou a outro modo de excitação. Lockyer interpretou o aparecimento sucessivo de cada novo espectro como uma evidência para uma decomposição progressiva dos átomos químicos em partículas cada vez mais simples. Ele forneceu essa evidência espectroscópica, particularmente a partir das suas observações do sol e estrelas, como um exemplo de espectro sob as mais extremas condições. Essa possibilidade de “elementos” se decompondo em temperaturas elevadas, resultando em partículas mais simples, influenciou a teoria de Brodie como veremos a seguir.

²⁶³ *On the Spectra of some of the Fixed Stars*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Vol. 154 (1864), p. 413-435. *On the Spectra of some of the Nebulae*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Vol. 154 (1864), p. 437-444. (KNIGHT, 1978, p. 230)

O problema da notação química, em parte devido à confusão entre peso equivalente e peso atômico, e em parte pelas divergências da teoria, demandava uma reforma e, em 1864, Odling, então presidente da seção de Química da British Association, encorajou Brodie a publicar imediatamente seu “sistema novo e estritamente filosófico de notação química por meio de fórmulas reais ao invés de meros símbolos”. (KNIGHT, 1978, p. 233).

Benjamin Collins Brodie, filho de um notório presidente da Royal Society de mesmo nome, inicialmente atomista, tornou-se um adversário ferrenho do atomismo nos anos sessenta. Nessa época, propôs um novo conjunto de símbolos para a Química que levavam em conta as leis das combinações químicas sem prestar-se a uma interpretação atômica.

Seu primeiro artigo foi dirigido contra o dualismo de Berzelius. (KNIGHT, 1978, p. 231). Para Brodie, os átomos dos elementos não tinham um estado elétrico definido e tornavam-se polarizados durante as reações. Chamou atenção também para o fato de que os químicos atribuíam às partículas dos elementos apenas a força de agregação, enquanto nos compostos a união se dava pela força de afinidade. De acordo com a visão aceita, os elementos deviam consistir em “átomos simples e isolados”. Brodie tentou estender a teoria dualística de modo que átomos semelhantes pudessem se unir. De acordo com ele, quando a reação começa, uma união do tipo A_2 torna-se polarizada. Em um átomo de A é induzida uma carga positiva enquanto no outro uma carga negativa, e teremos A^+ e A^- .

Em 1866, Brodie leu na Royal Society a primeira parte do seu *Calculus of Chemical Operations*.²⁶⁴ Ele mencionou que, em seu *Calculus*, entidades hipotéticas como os átomos não apareciam, sendo “uma investigação por meio de símbolos das leis de distribuição de peso na mudança química” com o objetivo de “livrar a ciência Química de empecilhos impostos por hipóteses acumuladas e dotá-la de [...] uma linguagem racional e exata”. (KNIGHT, 1967, p. 108). Sua maior dívida era com Gerhardt pelo seu positivismo sobre o que os símbolos representam - fórmulas e não estruturas, e com George Boole pela sua álgebra lógica.

²⁶⁴ Phil.Trans.Roy.Soc.156 (1866), 781-859.

A mais clara exposição da *Química Ideal* foi feita por Brodie em uma seção presidida por Williamson na Sociedade Química, em junho de 1867. No lugar da teoria atômica com seus modelos de bolas e fios, Brodie propôs seu *Calculus*, cujo objetivo era “descobrir qual é a natureza e o número de operações pelas quais as substâncias químicas são feitas ou construídas”. (KNIGHT e BROCK, 1965, p. 11).

Nesta ocasião, Brodie expressou seu descontentamento com a teoria atômica e criticou os modelos moleculares de bolas e fios como se segue:

Aqueles professores que pensam como Dr. Frankland e Dr. Crum Brown, que os fatos fundamentais da combinação química podem ser vantajosamente simbolizados por bolas e fios e aqueles estudantes práticos que necessitam de demonstrações tangíveis de tais fatos descobrirão com prazer que um conjunto de modelos para a construção de fórmulas glípticas já pode ser obtido por uma soma comparativamente pequena. (ROCKE, 1984, p. 314).

Brodie desprezou os modelos químicos e as fórmulas glípticas, pela sua confusão do heurístico com o ontológico. (NYE, 1976, p. 254). Ele concluiu sua observação afirmando que a Química fora “no rastro errado”, “além de todas as regras de filosofia” para ter produzido “um ridículo como este”. (ROCKE, 1984, p. 314).

Diferentemente dos símbolos usados, até então, na teoria de Brodie, os símbolos teriam significado fixo e distinto e seriam combinados sob leis definidas. Na sua teoria, as substâncias são consideradas na condição de gases perfeitos em temperatura e pressão normais. A unidade da matéria ponderável é aquela porção dela que ocupa 1000cm^3 . As operações são executadas nessa unidade. Na Química, as operações são simbolizadas por letras gregas. Esses símbolos indicam não só o peso, mas também o tipo de matéria em uma substância, assim como os vetores indicam direção e tamanho. As diferentes operações são de fato embalagens e a combinação de matéria com espaço e de matéria com matéria são análogas.

De acordo com seu sistema, Brodie observou que havia três classes distintas de elementos: x , y^2 , e $x+y^2$ correspondentes aos elementos produzidos por uma única operação como o hidrogênio, aos elementos produzidos por duas ou mais operações semelhantes, como o oxigênio e aos produzidos em duas ou mais operações diferentes, como o cloro.

Se a substância hipotética χ^2 existe ou não, o símbolo de um simples peso era só um fator primário e não necessariamente o símbolo de uma coisa simples, porém,

ainda assim, χ poderia simbolizar uma entidade real. Embora os símbolos não fossem de algo físico de verdade, eles também não eram imaginários. Ele os chamou de *perfeitos* e seu sistema se tornou a Química Perfeita ou Ideal.

Brodie sugeriu que substâncias como χ poderiam ter existido na forma de gás perfeito quando a terra estava se formando e, com a queda de temperatura, teriam se combinado e algumas se tornaram estáveis diante da exclusão de outras. Algumas seriam tão estáveis que sua decomposição não ocorreria novamente, entretanto, podemos descobrir corpos como χ nas estrelas e nebulosas.²⁶⁵ Neste aspecto, Brodie se apropriou das especulações de Miller e Huggins, fortalecido pela observação de que poucos dos elementos detectados no sol se encaixavam na terceira classe do seu sistema e considerou que, talvez, no sol, a temperatura fosse muito alta para que eles se formassem.

Maxwell e Stokes fizeram críticas interessantes sobre a conferência de 1867. Maxwell sugeriu que competia à dinâmica estabelecer a verdade ou a falsidade da teoria atômica. Ele fez referência a sua própria dedução da hipótese de Avogadro a partir das suposições da teoria cinética dos Gases. Stokes apontou que o *Calculus* tomou como referência o conhecimento existente e não fez nenhuma suposição, entretanto era passível de mudança por qualquer novo conhecimento, como, por exemplo, os novos fatos da isomeria tão bem explicados por uma teoria atômica e que foram negligenciados no *Calculus*.

Kekulé se manifestou sobre a teoria de Brodie em 1867, em *On Some Points of Chemical Philosophy* como se segue:

Os resultados publicados e especialmente as fórmulas dadas para os elementos e compostos não possuem nenhuma vantagem, sobre a visão aceita universalmente. Eles contêm como aqueles em uso, até aqui, apenas estática e nenhuma dinâmica, e ainda que estejamos seguros que eles expressam por símbolos, os fatos exatos da Química, é impossível não perceber que esses símbolos envolvem quase um número ilimitado de hipóteses para as quais não há nenhuma prova [...]. O autor deste novo modo de representação vai além. Entre outras coisas, ele claramente expõe a visão de que muitas das substâncias que agora consideramos como elementos contêm hidrogênio e sugere que, mesmo se os elementos que estão combinados com o hidrogênio nesses compostos não existissem aqui na Terra no estado livre, eles poderiam

²⁶⁵ Brodie, *On decomposition of simple Weight χ [...]*, Nature, 1880, 21: 491-492, citado em Knight, (1965, p. 12).

existir naquele estado em outras partes do universo [...] Podemos exigir que a afirmativa seja provada pela separação real do hidrogênio dessas substâncias. Na falta, contudo, de conhecimento adicional, podemos manter pelo princípio anunciado por Dalton que uma substância seja elementar até ser decomposta. (KEKULÉ, 1867, p. 304-306).

Em 1879, após a explicação de Le Bel e van't Hoff para a isomeria espacial,²⁶⁶ Brodie ainda necessitava de tempo para tentar estender seu *Calculus* de modo a incluir esse fenômeno. Brodie morreu no ano seguinte deixando o seu *Calculus* inacabado. Alguns químicos tentaram mostrar que o tratamento adotado no *Calculus* poderia ser gerado a partir da teoria atômica e que não era mais do que uma notação química singular. O próprio Williamson, pouco tempo depois, leu um artigo na Royal Society afirmando que o *Calculus* era realmente baseado na teoria atômica. De acordo com Knight (1965, p. 12-13), os novos fatos da isomeria, tão naturalmente explicados por uma teoria atômica levaram à total negligência do *Calculus* e seu aspecto mais interessante, para os químicos da época, foi a esperança, que ele oferecia, de que alguns elementos pudessem ser decompostos.

9.6 O Energetismo

Uma alternativa à abordagem realista do atomismo foi a abordagem positivista fenomenológica. Esta abordagem foi adotada por vários físicos e químicos que desenvolveram a termodinâmica e a termoquímica. A palavra termodinâmica foi cunhada por William Thomson em 1854, e, devido a sua abrangência, foi vista como uma nova ciência que unificava a Química e a Física.

De acordo com alguns historiadores, sobretudo historiadores sociais, a termodinâmica se originou do estudo de problemas práticos associados às máquinas térmicas. Outra origem provável se relaciona com as investigações experimentais e medidas precisas que procuraram estabelecer equivalentes de força, de atividade e de *poder*. Faraday já havia determinado os equivalentes eletroquímicos quando, em 1840,

²⁶⁶ Como referência de cálculo que inclui a estereoquímica sem supor átomos, temos o artigo *The Concept and Role of the Model in Mathematics and Natural and Social Sciences*, 1961, de J. J. Mulckhuysse.

Joule determinou o equivalente mecânico do calor. Estes equivalentes tinham, na Física, significado comparável aos pesos equivalentes na Química.

Podem-se citar os nomes de William Thomson, Tait e Rankine na filosofia natural britânica matemática, Berthelot, Duhem e Julius Thomsen na termoquímica experimental e sua transformação pela termodinâmica matemática de Helmholtz, Clausius, Maxwell, Boltzmann e van't Hoff no continente, e ainda o trabalho do físico-matemático americano Gibbs. Em 1887, Arrhenius, Ostwald e van't Hoff anunciaram os fundamentos de uma nova disciplina, a físico-química, que unificaria mais especificamente a termoquímica com a termodinâmica, embora ainda falhasse para resolver o problema da origem da *afinidade química*. (NYE, 1996, p. 90). Uma vantagem da termodinâmica sobre o atomismo reside nos seus fundamentos empíricos de ganho e perda de calor.

Mach, físico austríaco e filósofo da ciência,²⁶⁷ opunha-se radicalmente à teoria atômica, negando a existência real dos átomos, imperceptíveis aos nossos sentidos, e considerando-os entidades hipotéticas auxiliares descartáveis ou entes metafísicos. Afirmava que o calor de combustão dava uma idéia mais clara da estabilidade química e combinação que qualquer representação molecular pictórica. Desenvolveu, sobretudo em suas obras científicas, uma filosofia radicalmente empirista, segundo a qual os fundamentos do conhecimento científico se encontram na experiência sensível, sendo que, em última análise, todas as ciências têm uma unidade básica dada por sua origem comum nas sensações. Mach reduz a realidade às sensações. A teoria atômica dos químicos e a teoria cinético-molecular dos físicos eram, em sua opinião, nada mais do que ferramentas provisórias e não elementos de uma realidade imutável.

Influenciou uma geração mais jovem de físicos como Planck, Einstein e Georg Helm, este, em 1887, publicou um pequeno livro, no qual questionava a existência dos átomos e das forças atuando entre eles, como elementos verdadeiros do mundo e propunha a “tarefa de desenvolver a lei da energia em uma visão de mundo que incluísse a mecânica, mas, que fosse além dos seus limites”. (ROCKE, 1984, p. 327).

²⁶⁷ Foi o principal inspirador do positivismo lógico. (JAPIASSÚ, 1996, p. 170).

Helm denominou a nova visão de *energética*, palavra que Rankine já havia empregado décadas antes com sentido diferente.²⁶⁸

O energetismo derivou remotamente da filosofia alemã *Nathurphilosophie*²⁶⁹ no que diz respeito ao conceito de unidade e conversão dos poderes naturais, que inspirou, posteriormente, a formulação do princípio da conservação da energia e mais imediatamente da termodinâmica.

Na termodinâmica, também denominada de ciência da energia, e, segundo alguns, uma ciência que corporificava um estágio novo e mais alto do conhecimento exato e positivo, as transformações sempre deviam ser explicadas matematicamente tomando como referência sua primeira lei – O princípio da conservação da energia.

Considerando o que foi dito, o energetismo representou também uma postura científica que, embora concordasse com o positivismo em recusar qualquer explicação em termos de entidades não-observáveis, desejava dar uma interpretação física ao formalismo da termodinâmica ou ainda “estreitar as premissas com as conclusões do ponto de vista da intuição física e tornar a dedução mais transparente.” Fundamentado no conceito de energia, sua única condição era que a construção de todos os seus conceitos, bem como todos os cálculos, tivesse “como ponto inicial a grandeza da energia presente”.²⁷⁰

Devido ao movimento romântico alemão, na Alemanha, o atomismo físico enfrentou várias críticas pela sua relação com o materialismo, embora o atomismo químico fosse bem aceito. Os energetistas se opuseram, sobretudo, aos atomistas físicos proponentes da teoria cinética do calor e dos gases. Estes se incluem na visão mecânica de natureza que descreve todo fenômeno natural como o resultado de matéria e movimento, seja a matéria discreta ou um *continuum*.

²⁶⁸ William Rankine nos seus trabalhos publicados entre 1852-55 defendia o uso do termo energia para explicar movimento, trabalho, calor, luz, eletricidade, atividade química e outras manifestações. (ROCKE, 1984, p. 327).

²⁶⁹ Esta filosofia se inclui no movimento romântico alemão, como ficou conhecido, o qual se espalhou por toda a Europa, difundindo uma nova visão de mundo e se contrapondo a razão iluminista e ao mecanicismo.

²⁷⁰ Ostwald, 1896 citado por Clark, (1976, p. 77).

Ostwald, um físico-químico com mais inclinação à Termodinâmica do que para a teoria cinética dos gases, inspirado em Mach, Helm e Gibbs, começou a desenvolver suas idéias sobre energética após 1890 e tornou-se a principal figura do energetismo. Seu anti-atomismo ligava-se à sua aversão às doutrinas mecanicistas, bem como uma sólida confiança em um projeto científico baseado na energia, que ele esperava que reunisse as ciências naturais, sociais e humanidades, numa vasta visão de mundo.

A energia para Ostwald não era, como na Física, uma grandeza derivada, mas, algo mais fundamental, ontológico mesmo: “é a única entidade real do mundo, e a matéria não é um suporte, e sim uma forma manifesta da primeira”. (HIEBERT e KÖRBER, 2007, p. 2082). Ao contrário de Ostwald, a maioria dos anti-atomistas não desejava dotar a energia com uma condição existencial e só concordava com a opinião de Ostwald de que o conhecimento da natureza deve proceder diretamente da experiência.

No processo para reinterpretar as duas leis da termodinâmica fenomenológica como relações entre formas de energia, Ostwald e Helm foram obrigados a introduzir novos tipos de energia, *ad hoc*, de acordo com a necessidade dos fatos. Eles não conseguiram apresentar nenhum resultado obtido a partir do energetismo que não pudesse ser obtido a partir dos princípios comuns da Termodinâmica. Os energetistas ficaram presos na tentativa de conciliar as leis da energética com as leis da Termodinâmica. A energética tornou-se uma forma filosófica e não uma forma científica. (CLARK, 1976, p. 78).

No desenvolvimento da energética, Ostwald criticou a hipótese atômica no seu papel realista, afirmando que, após anos de serviço, os átomos e a teoria mecânica provaram-se inverificáveis experimentalmente.

Ele afirmava que as principais leis associadas com o atomismo químico podiam ser deduzidas da química dinâmica, uma visão que desenvolveu a partir da energética e do trabalho de Frantisek Wald,²⁷¹ como um sistema de explicação científica superior ao sistema mecânico materialista e dependente da massa.

²⁷¹F. Wald em 1897 escreveu a Mach, seu antigo professor, que após quatro anos de desesperados esforços, tinha conseguido resolver o enigma das leis estequiométricas e publicou sua solução energética

9.7 Os Debates Atômicos

A explicação química no final do século XIX tem sido caracterizada por três tipos de abordagens teóricas: a abordagem realista, a abordagem positivista e a abordagem convencionalista. As teorias realistas são hipotético-dedutivas e possui variados graus de probabilidade de verdade. São frequentemente caracterizadas como “filosóficas” porque estão fundamentalmente relacionadas com causalidade na tradição ontológica clássica. A teoria positiva é não-hipotética, descritiva, indutiva e visa à quantificação e a representação matemática no sentido de “teoria exata”. A teoria convencionalista nem é exata, nem é verdade provável. Ela é instrumental e acima de tudo pragmática. Especialmente, conforme usada na Química, a abordagem convencionalista teve partes sobrepostas, complementares, mas frequentemente incomensuráveis (NYE, 1993, p. 59).

A seguir os debates na Sociedade Química de Londres em 1869, na Academia das Ciências de Paris em 1877 e na Associação Científica Germânica de Cientistas e Médicos em 1895, são apresentados com o objetivo de demonstrar como a hipótese atômica, apesar de empregada por vários químicos do século XIX, não desempenhava a mesma função nas suas teorias. Este fato foi amplamente discutido nestas ocasiões por químicos e físicos reconhecidos que tomaram atitudes muitas vezes antagônicas sobre o papel que a hipótese deveria representar nas teorias.

Os relatos podem parecer extensos, mas são necessários para que se possa perceber a situação real da hipótese e a posição dos participantes do debate quando se considera a hipótese no seu papel realista, visto que os textos originais, na maioria das vezes, não fornecem informações suficientes sobre o papel que a hipótese representa no contexto desta ou daquela teoria.

É comum verificar nos textos das teorias o emprego do vocábulo e da idéia de átomo, como na teoria do carbono tetraédrico de van't Hoff ou ainda certa miscelânea entre os termos volumes, átomos (químicos e físicos), entretanto, o uso da hipótese, como ficará demonstrado pelas próprias citações dos protagonistas desta História, não

do problema, baseada na regra de fases de Gibbs, nos dois jornais de Ostwald, o *Zeitschrift für Physikalische Chemie* e os *Annalen der Naturphilosophie* na forma de monografia. Rocke, (1984, p. 330).

significava admitir a ontologia do átomo, pelo contrário, sintetizando com a idéia de Whewell em *The Philosophy of the Inductive Sciences*: a utilidade de uma teoria atômica não significa sua realidade física. (WHEWELL, 1847 b, p. 435).

9.7.1 Os Debates Ingleses



Figura 57 – Benjamin Collins Brodie
1817-1880



Figura 58 – Alexander W. Williamson
1824-1904

Na Grã-Bretanha, a discussão será analisada a partir da proposta atomista de Williamson e de seu embate com o anti-atomista Brodie.

Durante uma conferência em 1861 na Sociedade Química, Williamson fez a seguinte afirmação:

Agora, na Química, os fundamentos físicos que todos adotam, para o nosso próprio raciocínio nas transformações mais difíceis, é aquele da hipótese atômica. [...] Não pretendo entrar nas evidências desta teoria, porque, naturalmente, elas são tão bem conhecidas para vocês quanto para mim [...] é a única teoria física fornecida, no presente, para a transformação da matéria. (ROCKE, 1984, p. 317).

A conferência de 1867 feita por Brodie e a discussão que se seguiu mostraram claramente para Williamson que a corrente de cepticismo anti-atomista havia se tornado

mais profunda do que ele imaginava. Dois anos mais tarde, em três de junho de 1869,²⁷² Alexander Williamson, então presidente da Sociedade de Química de Londres, proferiu uma conferência a favor da hipótese atômica como uma hipótese realista e seu principal opositor foi Brodie. Sua intenção era apresentar um relato sucinto das evidências para a existência dos átomos.

De acordo com o relato de sua conferência *Sobre a teoria atômica*, Williamson se referiu à situação da hipótese da seguinte forma:

Certamente parece estranho que homens acostumados a consultar a natureza, através de experiências tão constantemente como os químicos, devam fazer uso de um sistema de idéias do qual tais coisas possam ser ditas. Não exagero quando digo que, se por um lado todos os químicos usam a teoria atômica, por outro, um considerável número a vê com desconfiança, alguns com positivo menosprezo. Se a teoria realmente é tão incerta e desnecessária como eles imaginam, permitam que os seus defeitos sejam desnudados e examinados. Se possível, permitam que seus defeitos sejam remediados, ou se seus defeitos são realmente tão irremediáveis e tão graves, como mencionados pela ironia dos seus detratores, permitam que a teoria seja rejeitada e que outra seja usada em seu lugar.

Todavia, se a teoria for uma expressão geral das melhores relações verificadas da matéria nas suas mudanças químicas, a única expressão geral já encontrada para estas relações e se for hipotética apenas no que diz respeito à suposição, entre substâncias desconhecidas, de relações análogas àquelas descobertas entre as substâncias conhecidas, ela deve ser classificada entre os melhores e mais preciosos troféus que a mente humana obteve. Seu desenvolvimento deve ser encorajado como uma das mais altas metas e objeto da nossa ciência. (WILLIAMSON, 1869, p. 331)

No seu discurso, a favor da hipótese, Williamson propôs a seus pares examinar a hipótese em três níveis sucessivos: pesos equivalentes, moléculas e valores atômicos. Com este objetivo, fez um inventário de todo o conhecimento conquistado na Química até então, exibindo uma série de exemplos independentes nos quais a suposição de átomos de peso característico no estudo das reações químicas de um determinado composto permitia inferir a fórmula e, portanto, estabelecer a constituição do composto orgânico ou inorgânico. Finalmente, a fórmula devia estar de acordo com o peso molecular do composto. Ele apontou as suposições envolvidas na Lei das Múltiplas Proporções e admitiu que, de maneira alguma, esta lei provava a existência dos átomos,

²⁷² Sessenta anos após a teoria atômica de Dalton, dez anos após a teoria cinética dos Gases de Maxwell e no mesmo ano que Mendeleev publicou sua Tabela Periódica dos Elementos. Brock e Knight, (1965, p. 14).

entretanto, a hipótese não devia ser analisada somente quanto a este aspecto, mas também a partir do conceito de molécula e da teoria da valência.

Williamson evocou ainda o sucesso explicativo da hipótese nas teorias da Química Orgânica, porém, não havia nenhum consenso em reconhecer os desenvolvimentos da Química Orgânica como prova para a existência dos átomos: “Configurações hipotéticas de átomos no espaço não tinham nenhum valor, exceto se confirmadas por fatos correspondentes, tais como aqueles que as propriedades ópticas ou cristalinas dos corpos podem, talvez um dia, fornecer”. (WHEWELL, 1847 a, p. 166).

De acordo com o relato de sua conferência, o peso equivalente de um elemento em qualquer composto corresponde “ao peso do elemento que em qualquer composto se combina com a unidade de hidrogênio ou pode ser substituída por ela, o que é facilmente obtido através da divisão do número representado pelo símbolo atômico pelo número de equivalentes da família do hidrogênio ou do cloro com o qual ele se combina”. (WILLIAMSON, 1869, p. 331).

Deste modo, o equivalente do ferro é $\text{Fe}/2$ no FeCl_2 , o equivalente do carbono é $\text{C}/4$ no CH_4 e o equivalente do nitrogênio é $\text{N}/5$ no NH_4Cl .

Com relação aos pesos equivalentes, Williamson observou que:

Os químicos não usam estas expressões fracionárias para representar os equivalentes, mas usam os próprios símbolos atômicos. Estes descrevem, de fato, *átomos*, como se imagina, combinados um com outro nas proporções de múltiplos inteiros de seu peso. A lei das Proporções Múltiplas, portanto, não existe separada da teoria atômica e, entretanto, aqueles que a adotam, parecem não ter consciência de que estão usando a noção de átomos ou são tímidos para mencioná-la. (WILLIAMSON, 1869, p. 339).

Williamson admitiu, entretanto, que o fato de um elemento apresentar mais de um peso equivalente tanto representava uma evidência contra a hipótese atômica quanto a favor dela, pois nenhum químico usou essas variações alguma vez, ao contrário, ele afirmou:

Quando um dentre os que professam sua descrença na teoria atômica confirmou por análise a composição percentual de um composto e deseja descobrir sua fórmula, ele divide a porcentagem em peso de cada elemento pelo seu *peso atômico*. Ele procura os menores números inteiros que expressam a proporção em átomos e atribui qualquer desvio da fórmula atômica obtida às impurezas de sua amostra ou a erros de análise. Ele observa as reações do corpo como um auxílio na construção de sua fórmula atômica e

controla suas análises pelas considerações bem estabelecidas decorrentes das reações, porém, se ele é conduzido por alguma destas considerações para uma fórmula que contém uma fração de qualquer peso atômico, ele emprega um múltiplo suficientemente alto da fórmula de modo que esta não exiba nenhuma fração. Ele não pensa, em nenhum caso, de forma independente da teoria atômica. (WILLIAMSON, 1869, p. 340).

Williamson atribuía à teoria atômica a descoberta das moléculas: “Os químicos viam processos, que estavam de acordo com a sua crença preconcebida nos átomos, nos fenômenos de combinação em múltiplas proporções, e eles estudavam as proporções de combinação do ponto de vista dos átomos”. (WILLIAMSON, 1869, p. 340). Quanto às teorias da Química Orgânica, ele considerava que a idéia mais frutífera para estabelecer a constituição molecular dos compostos era a teoria dos *tipos* e a idéia correlata de substituição e que o peso molecular era uma característica essencial da molécula e estava de acordo com uma constituição atômica.

A fim de julgar as evidências dos pesos moleculares obtidos pelo estudo das reações químicas, devemos considerar por um lado quais propriedades são pertinentes a um corpo constituído por átomos e, por outro, quais propriedades lhe pertencem se não há limite de divisibilidade de cada tipo de matéria elementar. A primeira característica essencial de toda molécula é que ela possui um peso igual, no mínimo, a soma dos pesos atômicos dos seus constituintes em número tal que representa a mais simples proporção com a análise correta. Ferro e oxigênio, por exemplo, se combinam em tal proporção por peso que corresponde a três átomos de oxigênio e dois átomos de ferro e seu peso molecular deve ser no mínimo $3 \times 16 + 2 \times 56 = 160$. Se, ferro e oxigênio, quando se combinam nesta proporção, fossem infinitamente divisíveis, seria possível obter pesos menores do óxido nas reações. Podemos substituir o oxigênio deste óxido por cloro ou submetê-lo a várias outras reações, quantificando os materiais que tomam parte em cada transformação e o resultado de tudo é que se obtém uma cadeia de evidências provando que menos que 160 partes de óxido férrico nunca tomam parte em qualquer reação. (WILLIAMSON, 1869, p. 345).

Williansom alegou nesta reunião que o grande benefício conferido pela teoria dos tipos teria sido impossível sem a teoria dos radicais. No seu ponto de vista, as duas teorias eram essenciais uma à outra, de modo que era possível afirmar que aqueles que mostraram que NH_4 podia substituir um átomo de H e que C_2H_5 podia, também, executar tal função, prepararam o caminho para a comparação dos corpos de um *tipo*.

Ele acrescentou, a favor da teoria atômica, o fato da densidade dos gases e vapores fornecer confirmações independentes e valiosas sobre a verdade da constituição atômica, isto é, a densidade de vapor é proporcional ao peso molecular para todos os compostos que evaporam sem decomposição.

Williamson chamou atenção para a classificação dos compostos por suas analogias, o que permitiu a observação de suas distintas semelhanças e diferenças e se referiu ao estabelecimento das séries de compostos orgânicos homólogos como “o mais útil e perfeito dos casos de classificação.” (WILLIAMSON, 1869, p. 347). Observou também que o peso molecular dos elementos gasosos como hidrogênio, cloro, nitrogênio, oxigênio etc., foi determinado com a ajuda das informações obtidas a partir da comparação das reações orgânicas, nas quais eles participavam, sobretudo, nas duplas decomposições que ocorriam quando o cloro substituía o hidrogênio.

No que diz respeito à existência de moléculas, algumas propriedades físicas, que comprovam sua existência, foram apontadas como o volume molecular, compostos cristalinos análogos com volumes iguais ou quase iguais, a relação entre o peso molecular e a velocidade de difusão, o ponto de ebulição e o ponto de fusão, estas duas últimas referindo-se, sobretudo, aos compostos orgânicos homólogos. Williamson, então, concluiu como se segue:

Encontro-me em sérias dificuldades, pois as moléculas não possuem um *locus standi* na ausência da teoria atômica. Elas são átomos físicos, nas palavras de Dumas, sua existência é uma consequência necessária da teoria atômica e todas as reações químicas provam a sua existência. Elas são, também, reveladas pelo exame das propriedades mecânicas dos gases. (WILLIAMSON, 1869, p. 350).

Williamson destacou como valor atômico, no citado artigo, o valor de substituição dos elementos de acordo com suas respectivas famílias, isto é, o que era conhecido como atomicidade, posteriormente valência, e relacionou este valor com o peso equivalente e com a hipótese de átomo da seguinte maneira:

Quando aplicamos a palavra átomo a dois pesos equivalentes do oxigênio e dizemos que um átomo de oxigênio tem um valor de substituição igual àquele de dois átomos de cloro ou dois de hidrogênio, denominamos um par de pesos equivalentes de oxigênio de átomo, como um registro do fato de que nunca o subiremos divisível e devemos, portanto, levar em conta, em todas as nossas considerações, essa sua singularidade. (WILLIAMSON, 1869, p. 354).

Para ilustrar esta situação, ele citou a reação que ocorre quando se passa oxigênio em cloreto de hidrogênio através de um tubo aquecido ao rubro e que está de acordo com a seguinte equação molecular: $O_2 + 4HCl \rightarrow 2H_2O + 2Cl_2$.²⁷³ Comparou as fórmulas do cloreto de potássio e do óxido de potássio, considerando que um equivalente de potássio substitui um equivalente de cloro. As fórmulas esperadas seriam KCl e $KO_{1/2}$, porém a fórmula do óxido desafia o conhecimento obtido pelas reações químicas e analogias que, sem dúvida alguma, indicam a fórmula K_2O .

Williamson incluiu ainda os compostos formados por metais e radicais orgânicos que forneceram evidências admiráveis dos pesos atômicos de vários metais, cujos pesos equivalentes eram conhecidos, como por exemplo: $Zn(C_2H_5)_2$ e $Sn(C_2H_5)_4$ e comentou que “o valor atômico do silício foi fornecido pela formação de moléculas contendo *átomos* de etil e cloro em um total de quatro, exatamente como na molécula do gás dos pântanos, na qual o hidrogênio pode ser substituído pelo cloro em quatro distintas proporções”. (WILLIAMSON, 1869, p. 357).

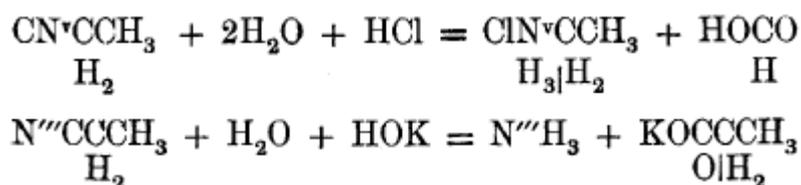
Outro destaque na sua argumentação foi o calor atômico. “Como todas as outras confirmações da teoria atômica, a lei do Calor Atômico tem contribuído para o desenvolvimento e sistematização da teoria”. (WILLIAMSON, 1869, p. 358). Como exemplo, ele citou a proposta de Cannizzaro para dobrar os pesos atômicos de certos metais como o chumbo, o mercúrio, o bário, o ferro e o estanho etc., de modo que seus calores atômicos obedecessem à lei. Posteriormente, muitas evidências se acumularam indicando que o peso atômico destes metais era realmente duas vezes maior que o inicialmente suposto, mesmo que nada se soubesse sobre o calor atômico. Considerou ainda vários exemplos nos quais o valor atômico variava. Um exemplo da mudança direta do valor atômico é a decomposição do cloreto fosfórico em cloreto fosforoso e cloro de acordo com a equação: $PCl_5 \rightarrow Cl_2 + PCl_3$, na qual o valor atômico do fósforo muda de 5 para 3.

Williamson considerava a distinção entre uma combinação direta ou indireta entre os átomos uma importante evidência química dos átomos, pois esta era independente das comparações quantitativas estabelecidas. Relacionava o fato de um

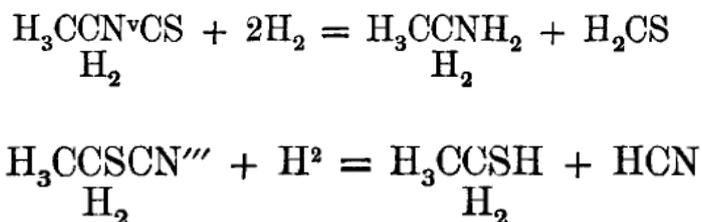
²⁷³ Conforme expresso no original de Williamson, (1869, p. 354).

elemento estar diretamente ou indiretamente unido a outro com as propriedades diferentes exibidas em cada caso. Para ilustrar seu argumento, tomou como exemplo os hidrogênios unidos diretamente ao carbono como no caso do óxido metílico – CH₃OCH₃, e comparou-o com o isômero álcool de vinho (etanol), no qual há cinco hidrogênios ligados diretamente ao carbono e um ligado indiretamente através do oxigênio – CH₃CH₂OH. Descobriu-se que o hidrogênio que está unido indiretamente ao carbono através do oxigênio separa-se dele, assim que, por algum processo, o oxigênio é substituído por cloro ou bromo, enquanto os outros cinco hidrogênios não sofrem nenhuma mudança por tal substituição, podendo ser obtido CH₃CH₂Cl, por exemplo.

Nas reações seguintes, os isômeros fornecem produtos distintos em função do arranjo dos átomos:



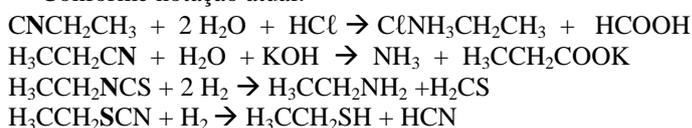
no exemplo seguinte:



“O que nos interessa nestas reações é ver a evidência que elas fornecem, isto é, que o elemento de ligação é um átomo”.²⁷⁴ Williamson empregou estas reações²⁷⁵ e outras semelhantes a favor da hipótese.

²⁷⁴ V, significa valência 5 e III significa valência 3. (WILLIAMSON, 1869, p. 364).

²⁷⁵ Conforme notação atual:



Para lembrar sua importância com respeito à combinação dos átomos. As reações não são apenas conhecidas, como também se admite que se devam as diferenças no arranjo, como fiz alusão, porém a idéia que eles estabeleceram é considerada um guia seguro e confiável na investigação de variedades essenciais apresentadas pelos corpos orgânicos isômeros nas suas diversas reações. (WILLIAMSON, 1869, p. 363).

No que concerne ao átomo em si, Williamson, nesta ocasião, tomou uma atitude pragmática, assim como Lavoisier o fizera em relação à definição de elemento e Kekulé também o fez em relação aos próprios átomos como já foi mencionado, e se expressou da seguinte forma:

Ao usar a linguagem e as idéias atômicas, parece-me de grande importância limitar nossas palavras tanto quanto possível ao relato dos fatos e colocar de lado, no reino da imaginação, tudo aquilo que não é comprovação. Se nossos átomos elementares são na sua natureza indivisíveis ou se são formados por partículas menores, é uma questão que eu, como químico, nada tenho a dizer. Eu posso dizer que na Química, nenhuma evidência sugeriu tal questão. Os átomos podem ser vórtices, tais como Thomson falou, podem ser partículas duras e indivisíveis de forma regular ou irregular. Nada sei sobre isto e tenho certeza de que é melhor estender e consolidar nosso conhecimento sobre os átomos através de suas reações [...] Concluindo, devo dizer que o vasto leque de evidências dos mais variados tipos e das mais diversas fontes, todas apontam para a idéia central de átomos. (WILLIAMSON, 1869, p. 365).

Quase claramente, a palavra *átomo*, quando aplicada aos elementos, simplesmente denotava o fato de que os elementos não se decompunham sob quaisquer condições conhecidas. (WILLIAMSON, 1869, p. 343).

Do seu relato, é possível concluir que para Williamson, os átomos tinham existência real e propriedades que podiam ser investigadas, sendo, portanto, uma hipótese verificável e não um artifício lógico, visto que o raciocínio e o suporte empírico podiam ser guiados por ela. Ele, entretanto, não pensava em uma confirmação direta do átomo, e sim que ele podia conciliar induções extraídas de informações distintas, para confirmar a hipótese de modo indireto.

Em quatro de novembro de 1869, a discussão sobre a teoria atômica, iniciada por Williamson, continuou com a conferência presidida e proferida pelo seu opositor Brodie. Ironicamente, as posições de Williamson e Brodie tinham se invertido em relação à conferência feita por Brodie em 1867, que fora presidida por Williamson. (KNIGHT e BROCK, 1965, p. 19). Esta reunião foi posteriormente descrita como “uma noite memorável e interessante na vida da Sociedade de Química”. (KNIGHT e BROCK, 1965, p. 18). O resumo da *Chemical News* relata expressões de Brodie, Williamson, E. Frankland, W. Odling, J. Tyndall, W. Allen Miller, E. Mills, G. C.

Foster. Havia outros presentes, mas suas contribuições não foram registradas. (KNIGHT e BROCK, 1965, p. 19).²⁷⁶

Knight se refere à argumentação de Brodie e a de Williamson neste encontro como um positivista versus um pragmático. Brodie afirmou que Williamson falhara quando não separou fatos de ficção. (KNIGHT e BROCK, 1965, p. 19).

Brodie afirmou que a teoria atômica sofreu grandes mudanças considerando a teoria de Dalton, a de Berzelius, a de Laurent e Gerhardt e que, naquele momento, uma nova forma da teoria fora apresentada por Williamson e que “facilitaria a discussão se o Dr. Williamson explicasse qual era a forma precisa da teoria atômica que ele estava preparado para manter e defender e como eles poderiam diferenciar aquela de outras formas da teoria”. (WILLIAMSON, 1869, p. 433).

Williamson retrucou que

[...] em tempos imemoriais, havia uma crença de que a matéria era constituída de pequenas partículas. [...] Dalton sem dúvida procurou por evidências daquilo que ele acreditava ser verdade e viu nas simples proporções múltiplas, fatos que estavam de acordo com aquela preconcebida convicção. Todavia, a sua foi um mero germe de uma teoria atômica e as mudanças que ocorreram, desde então, são consistentes com as noções originais. (WILLIAMSON, 1869, p. 433).

Williamson enumerou uma variedade de observações químicas independentes que em “tudo coincidia para corroborar as conclusões que a teoria atômica precisava”. A linha de trabalho tão vigorosamente perseguida por muitos químicos nos últimos anos, considerando a ordem na qual os átomos estão arranjados nos seus compostos, foi também mencionada por Williamson que concluiu suas observações ao referir-se aos valores atômicos e a combinação direta e indireta, um fato que ele concebia ser de natureza essencialmente atômica. (WILLIAMSON, 1869, p. 434).

Frankland,²⁷⁷ em 1867, na apresentação do Calculus por Brodie, já havia se expressado rejeitando a hipótese atômica como se pode perceber na citação seguinte:

²⁷⁶Creio que a melhor classificação para Williamson seria a de realista.

²⁷⁷ Frankland defendeu as fórmulas gráficas e glípticas de Crum Brown e Hofmann na sua conferência em 1866.

Em repúdio a idéia de que eu considere tais representações como essas fórmulas gráficas ou glipticas ou mesmo fórmulas simbólicas com letras, apenas no sentido de representações da constituição daquelas porções de matéria chamadas átomos, ou como a representação da posição destes átomos no composto, talvez, eu não possa fazer melhor que afirmar mais uma vez que eu não acredito nos átomos em si, nem acredito na existência de centros de força. (ROCKE, 1984, p. 315).

Nesta ocasião, Frankland insistiu sobre o grande valor e, mesmo, a necessidade de hipóteses em ciência, contudo, ninguém deveria afirmar que a hipótese de alguém é uma descrição da realidade. Em 1869, reforçou sua posição ao declarar-se contrário à aceitação da teoria como uma verdade absoluta, isto é, de modo realista, entretanto, “ele reconhecia a importância do uso pleno da teoria como um tipo de escada a assistir o químico para progredir de uma posição para outra em sua ciência.” (WILLIAMSON, 1869, p. 435). O que Frankland estava enfatizando era o uso da hipótese como uma ferramenta de trabalho, isto é, o seu uso pragmático. Para enfatizar sua posição Frankland afirmou que não desejava ser considerado “um crédulo na teoria ou alguém que reluta em renunciá-la se algo melhor se apresentasse para assisti-lo no seu trabalho”. (WILLIAMSON, 1869, p. 435).

Em relação ao convencionalismo de Frankland, Brodie e Williamson concordavam que era sem sentido empregar uma teoria, na qual não se acredita e se está disposto a negar, enquanto se explora seu sucesso plenamente, “ou se aceitava o atomismo porque se acreditava que os átomos existiam ou se rejeitava os átomos completamente. Não havia espaço para um acordo utilitário ou para a afirmativa de Comte de que a hipótese atômica era um artifício lógico útil”. (KNIGHT e BROCK, 1965, p. 20). Brodie e Frankland ilustram dois aspectos antagônicos da abordagem positivista em relação às entidades teóricas: o extremo fenomenalismo que só lida com observáveis e o convencionalismo que as emprega como ficções úteis.

Odling continuava céptico em relação aos átomos e concordava com Frankland que a continuidade ou a descontinuidade da matéria era uma questão metafísica. Oldling defendeu o argumento de que a hipótese atômica foi “induzida em demasia”, a

partir das leis das combinações químicas. Com esta intenção, citou Davy,²⁷⁸ para quem estas eram simplesmente generalizações de fatos observados, semelhantes às leis de Kepler do movimento planetário.²⁷⁹

Ironicamente, embora seja compreensível,²⁸⁰ foram os físicos que forneceram argumentos a favor de Williamson. Miller, o espectroscopista, e Tyndall defenderam a hipótese atômica. Para Miller, mesmo que não se pudesse adotar a hipótese como absolutamente verdadeira, tal visão da constituição da matéria explicava, no mínimo, todos os fatos químicos que foram apresentados até então. (WILLIAMSON, 1869, p. 437). Ele repetiu a analogia feita por um escritor anônimo no North British Review: “a teoria ondulatória da luz era, em geral, bastante aceita pelos físicos, embora ela estivesse em uma posição semelhante na Física àquela da teoria atômica na Química e, entretanto, os físicos não criaram um alvoroço sobre isso”. (KNIGHT e BROCK, 1965, p. 21).

Tyndall também se pronunciou dizendo que “ele certamente esperava que o Dr. Oldling desse um passo além quando se referiu a alusão de Davy às leis de Kepler [...] Outro homem seguiu Kepler e “induziu em demasia” algo dos fatos – que conhecemos agora como a teoria da Gravitação.” (WILLIAMSON, 1869, p. 438). Ele alegou também que a utilidade de uma teoria não era suficiente para estabelecer uma verdade absoluta e considerou a utilidade da teoria corpuscular da luz para explicar alguns fenômenos ópticos, embora a teoria ondulatória a tenha substituído por ser competente para explicar os fenômenos que eram inexplicáveis pela primeira. (WILLIAMSON, 1869, p. 439).

A maior contribuição veio de Foster, um aluno de Williamson, que reorientou o debate em torno da verdade ou da falsidade da hipótese e não da sua utilidade. Ele

²⁷⁸ Davy, como presidente da Royal Society, em 1826, havia feito a comparação entre as leis de Kepler e as leis das combinações químicas, quando presenteou Dalton com a medalha real. Nesta ocasião ele ressaltou a importância “da teoria química das proporções definidas, comumente denominada de teoria atômica”. (KNIGHT, 1967, p. 19).

²⁷⁹ Muitos anos mais tarde Oldling tornou-se um atomista convicto e, em 1898, ele admitiu publicamente seu erro. (KNIGHT e BROCK, 1965, p. 20).

²⁸⁰ Veja Avogadro e a questão da dedução da hipótese de volumes iguais-números iguais e moléculas que se dividiam.

apontou também que pré-concepções em relação à composição química exigiam que os químicos explicassem os fenômenos químicos de forma corpuscular.

Mills se referiu a Davy, Wollaston e Faraday como aqueles cujos questionamentos contra o atomismo nunca foram respondidos e ele repetiu os argumentos empíricos de Davy para a complexidade dos elementos químicos. De acordo com ele, “a existência de ondas era um fato, enquanto a existência de átomos ou de qualquer tipo de limite na natureza, não. Ninguém nunca viu um átomo e neste sentido a teoria atômica estabelecia um paralelo com a teoria do Flogisto”. Mais adiante ele acrescentou que “a matéria podia ser infinitamente divisível, ainda que proporções definidas pudessem existir, pois entre dois infinitos pode haver uma razão finita e, deste modo, a teoria atômica não era perfeitamente necessária à Química”. (WILLIAMSON, 1869, p. 439).

Nesta conferência, a palavra final coube a Brodie que se referiu à teoria como desnecessária e perniciosa e continuou nos seguintes termos:

Esta teoria, pensava, era o meio freqüente de iludir os químicos com a crença de que eles compreendiam coisas sobre as quais nada sabiam. Ele encontrou os trabalhos de Kekulé e Naquet desenhados com figuras de moléculas e átomos arranjados de todos os modos imagináveis, para os quais nenhuma razão foi fornecida e se não há razão para isto era perverso fazê-lo, pois levava a confusão de idéias e misturava ficção com fatos. (WILLIAMSON, 1869, p. 440).

Brodie tinha outros aliados, entre eles estava o químico orgânico Colin Alder Wright, que expôs suas idéias à Sociedade, em um longo artigo intitulado *On the Relations Between the Atomic Hypothesis and the Condensed Symbolic Expressions of Chemical Facts and Changes Known as Dissected (Structural) Formulae*,²⁸¹ em fevereiro de 1872. Wright mantinha uma visão extrema na tradição dos livros-textos sobre o que é fato e o que é hipótese na Química e sua conferência abordou como estes conceitos foram aplicados na Química estrutural. Uma disputa sobre estes conceitos se estabeleceu, neste encontro, entre o conferencista e Robert William Atkinson,²⁸² assistente de Williamson. Segundo Wright, os principais fatos e generalizações, sobre os

²⁸¹ Phil. Mag (4), 43, 1872, 241-264.

²⁸² An examination of the recent attack upon the Theory Atomic, Phil. Mag (4), 43, 1872, 428-433.

quais a Química foi fundamentada, podiam ser expressos em palavras ou representados por símbolos, sem envolver, de algum modo, o uso da hipótese de átomos materiais e, também, a hipótese não explicava todos os fatos e generalizações. Como Brodie, Wright afirmava que o atomismo era desnecessário e insuficiente, mas, diferente dele, acreditava que “os símbolos comuns não necessariamente envolviam a hipótese atômica e que, pelas definições escolhidas convenientemente, o símbolo pode ser empregado, embora a mente do químico esteja livre da doutrina atômica”. (KNIGHT e BROCK, 1965, p. 24).

Em 17 de setembro de 1873, o próprio Williamson fez sua réplica em um encontro da Associação Britânica, em Bradford. Por mais duas vezes, Williamson ainda retornaria para uma defesa pública da teoria atômica antes de se retirar em 1887,²⁸³ mas a palavra final sobre o assunto foi de Williamson, como sabemos. É possível perceber que, até o trabalho dos estereoquímicos nos anos 1870, havia um forte ceticismo presente na Química desde o início do século em relação à hipótese.

9.7.2 Os Debates Franceses



Figura 59 – Charles Adolphe Würtz
1817-1884



Figura 60 – Marcellin Berthelot
1827-1907

²⁸³On the Growth of the Atomic Theory, 1881 e Dr. Williamson's Farewell Address em 1887. (ROCKE, 1984, p. 320).

Wurtz foi o principal defensor da hipótese atômica na França. Em 1859, ele trocou a notação dos pesos equivalentes pela notação dos pesos atômicos. A partir de 1863, ele optou pelo atomismo químico nas suas *Leçons de chimie Professées*, publicadas em 1864, e retornou ao assunto nos trabalhos *Histoire des doctrines chimiques depuis Lavoisier jusqu'a nos jours* em 1869 e *La théorie atomique* em 1879.

Wurtz, entretanto, não conseguiu convencer proeminentes químicos franceses a respeito da importância e da validade da teoria atômica, apesar da sua defesa efetiva.

De acordo com Rocke, o número de atomistas na comunidade francesa sempre foi maior que o número de anti-atomistas. A opinião dominante dos historiadores de que a oposição francesa ao atomismo foi uniforme de 1840 até a virada do século não procede e se assim parece, isto se deve a três fatores. O primeiro é a falha para perceber a distinção entre atomismo físico e químico, que fez de todo usuário do peso equivalente convencional parecer um opositor de todas as formas de teoria atômica. O segundo é comportamental, isto é, os verdadeiros anti-atomistas se expressavam oralmente ao contrário dos atomistas que, exceto Wurtz, mantinham-se calados. O terceiro é social e institucional, isto é, o poder que Berthelot e outros eram capazes de exercer sobre a mais alta educação francesa no final do século XIX. (ROCKE, 1984, p. 323).

É possível perceber a questão institucional através das críticas de Marignac publicadas no *Moniteur Scientifique* em setembro de 1877. Marignac sugeriu que o atomismo foi demovido, especialmente na França, devido à estrutura centralizada da educação francesa e a influência de anti-atomistas no *curriculum* nacional, livros escolares e exames de seleção. (MARIGNAC, 1983, orig. 1877, p. 232).

A réplica de Berthelot se deu na forma de carta em dezembro de 1877 e foi publicada com o título – *Sobre Sistemas de Notação Química*.

Berthelot iniciou este documento afirmando que não há nenhuma regulamentação que torne obrigatório o uso de uma notação particular pelos professores das Faculdades, e continuou como se segue:

Os dois sistemas de notação, por átomos e por equivalentes, são igualmente representados nas nossas aulas. Na Sorbonne, M. Wurtz e M. Fridel adotaram o sistema de átomos; no último ano o Collège de France apresentou um professor que usa a notação atômica. Estou encarregado de fazer o relatório para o ministro, que deu a sua aprovação e fez a nomeação. Nos exames, ambas as notações são bem aceitas e se alguma pressão existe sobre os candidatos, ela é exercida pelos partidários dos átomos e não por outros. Oficialmente, então, existe liberdade perfeita nesta questão. Se a notação atômica não é, geralmente, bem aceita na França, é porque ela não teve

sucesso até agora em obter uma boa opinião da maioria dos cientistas. (BERTHELOT, 1983, orig. 1877, p. 244).

Os debates se concentraram no período de 1877-78, através de uma longa série de artigos lidos na Academia das Ciências de Paris. O fato mais interessante foi que os encontros da sociedade permitiram a Wurtz e a Berthelot exporem seus desacordos extensivamente. Na reunião de 1877, Wurtz afirmou que o uso dos equivalentes não era nem mais empírico, nem mais consistente, que o uso dos pesos atômicos, na verdade, era quase o oposto, ao que Berthelot argumentou:

Em minha opinião, esta questão não tem a extrema importância que Wurtz parece lhe dar. O progresso da ciência Química não está subordinado a uma mudança na notação que não toca qualquer questão fundamental. [...] Quem viu realmente uma molécula ou um átomo? Concepção mística de um corpo simples que se combina consigo. (ROCKE, 1984, p. 323).

Semelhante afirmativa já havia sido feita por Berthelot na citada carta a Charles Marignac, isto é, que o sistema de equivalentes e o sistema atômico eram realmente “quase o mesmo”. (BERTHELOT, 1983, orig. 1877, p. 244). Na mesma carta, ele ressaltou a distinção entre o “sistema de átomos” e a “linguagem ou notação dos pesos atômicos” e definiu peso equivalente como “a proporção em peso de acordo com a qual os corpos se combinam ou se substituem”.

Berthelot se opôs à reforma da notação recomendada no congresso de Karlsruhe,²⁸⁴ e permaneceu firmemente comprometido, durante a maior parte da sua carreira, com o sistema de fórmulas de um volume,²⁸⁵ notação esta baseada nos pesos equivalentes.

Oito anos depois do debate de 1877, ao conversar com Naquet, no senado,²⁸⁶ Berthelot comentou: “Não quero que a Química degenerem em uma religião. Não quero

²⁸⁴ O recomendado foi H₂O, H=1 e O=16, sistema de pesos atômicos.

²⁸⁵ Neste sistema a fórmula da água é HO, sendo H=1 e O=8.

²⁸⁶ Berthelot se destacou também ocupando cargos públicos, como senador, inspetor geral do ensino superior, presidente da seção de ciências físicas, vice-presidente do Conselho Superior de Instrução Pública. A presença no governo possibilitou sua ação no sentido de afastar atomistas que ocupavam postos de destaque no meio governamental e da adoção da notação equivalentista na França. Seu livro *La Chimie organique fondée sur la synthèse* (1860) foi um dos textos mais influentes em Química Orgânica. (NYE, 1983, p. 242).

que os químicos acreditem na existência dos átomos como os cristãos acreditam na presença de Cristo na hóstia.” Naquet respondeu que os átomos eram apenas uma ajuda mental, que ninguém acreditava na sua real existência, ao que Berthelot respondeu: “Wurtz os vê.” (ROCKE, 1984, p. 324).

Este diálogo ilustra distintas atitudes em relação à hipótese de átomos. Naquet assumiu uma posição muito semelhante àquela de Odling e Frankland e, portanto, do uso da hipótese como uma ficção útil ao trabalho. Berthelot concebia o atomismo como um sistema de convenções, uma vez que ele acreditava que a escolha entre o uso da notação equivalente ou da notação atômica era sem grande importância, “uma questão de preferência”²⁸⁷ e que a idéia de átomos como entidades ontológicas devia ser eliminada do ensino e da prática da Química. Seu anti-atomismo, também, se identifica com as exigências feitas no método científico pelo positivismo fenomenológico: “a verdadeira tarefa da ciência era descobrir as leis imutáveis ao invés de inventar teorias prováveis”, (ROCKE, 1984, p. 323) ou ainda, a rejeição a entidades inobserváveis. Finalmente, Wurtz que “via” os átomos considerava a hipótese atômica como uma teoria física ontológica.

Pode-se citar ainda como exemplo seu questionamento dirigido a Wurtz em 1877:

Por que explicar os fenômenos químicos pelas hidroxilas, carboxilas e carbonilas, imaginárias, quando podemos falar de água, ácido fórmico e ácido carbônico? Certamente, não tento excluir imaginação e hipótese da pesquisa científica. [...] Diferimos sobre a importância real destas concepções representativas e sobre o lugar que elas devem ocupar no pensamento humano. (NYE, 1976, p. 258).

Berthelot, nas últimas quatro décadas do século XIX, dissuadiu seus alunos do uso da notação de pesos e símbolos atômicos, afirmando que estes eram obtidos a partir de hipóteses físicas. Os pesos atômicos que muitos químicos usavam se baseavam em considerações físicas como a hipótese de Avogadro e as relações com o calor específico. Recomendava os pesos equivalentes, que eram estabelecidos em análises químicas e analogias. No debate de 1877, ele disse a Wurtz que não via “porque a lei de Dulong

²⁸⁷ Expressão usada por Mary Jo Nye no artigo *Berthelot's Anti-Atomism: A 'Matter of Taste'?*, no qual discute as causas do anti-atomismo de Berthelot.

devia ser preferida às densidades dos gases ou às equivalências estabelecidas a partir das observações puramente químicas.”²⁸⁸ Nas suas conferências, calor específico, densidade do gás, forma cristalina, propriedades físicas, só eram introduzidas de modo subordinado e para dar maior precisão às analogias químicas. (BERTHELOT, 1983, orig. 1877, p. 244).

Segundo Berthelot, 1864²⁸⁹, “a Química é uma ciência positiva, na tradição da História Natural, que emprega um sistema de classificação baseado em analogias, tipos e funções, enquanto a Física leva em conta hipóteses especulativas e metafísicas.” O discurso de Berthelot reflete em grande parte um pensamento muito comum entre os Químicos do período, isto é, o desprezo pelo emprego do método dedutivo em favor do método indutivo. Foi com este mesmo espírito que Kolbe usou a expressão “Química de papel e lápis”²⁹⁰ e que os químicos se recusaram a aceitar a hipótese de Avogadro, visto que esta era uma hipótese dedutiva.

No seu livro texto, *Leçons sur les méthodes générales de synthèse en chimie Organique* (1864), ele escreveu:

A Química é única, pois ela é um sistema de classificação fundamentado em *tipos e funções*. As categorias da Química são convenções escolhidas cuidadosamente, porém fundamentadas nas analogias da experiência imediata e nisto, a Química difere da Física.²⁹¹

O argumento de que a Química, como uma disciplina científica baseada nas convenções e analogias, difere da Física é coerente com a filosofia positiva de Comte, que classificou as ciências de acordo com a complexidade crescente dos seus objetos e nesta sequência, apresentou a Química como uma ciência distinta, que vem logo após a Física.

De acordo com Nye, a recusa de Berthelot não se aplicava somente à hipótese atômica, mas, a uma específica teoria atomística derivada das idéias de Avogadro e Ampère, pois isto significava criar uma Química na tradição da Física, isto é,

²⁸⁸ Berthelot, em *Réponse a la note de M. Wurtz*, citado em Nye, (1981, p. 588).

²⁸⁹ *Leçons sur les méthodes générales de synthèse en chimie Organique*, citado em Nye, (1993, p. 69).

²⁹⁰ *Zeichen du Zeit*, *Journal für praktische Chemie*, 122, 1876 citado em Nye, (1993, p. 69).

²⁹¹ Berthelot, 1864, citado em Nye, (1981, p. 588).

fundamentada nas idéias físicas incertas e não-empíricas. Ele desejava criar uma Química autônoma que fosse independente da Física e, portanto, demonstrou enfaticamente sua resistência ao reducionismo físico. Outra fonte da sua inesgotável rejeição ao atomismo se fundamentava na sua compreensão do controle que a linguagem tem do pensamento e Berthollet estava convencido de que a linguagem dos átomos é cheia de armadilhas, pois “os símbolos da Química são estranhamente sedutores pela facilidade algébrica de suas combinações”.²⁹² No seu biográfico estudo de Lavoisier, *La révolution chimique, Lavoisier*, Berthelot lembrou aos seus leitores que não se deve tornar-se vítima do erro de confundir o *real* conteúdo da ciência com a sua idiossincrática forma contemporânea, isto é, “devemos distinguir as leis gerais que formam o edifício *real* e durável da ciência dos símbolos e imagens representativas ou idéias que são inventadas a partir destes”.²⁹³

Por volta de 1870, a notação por equivalentes tinha desaparecido das revistas especializadas em Química, exceto na França. Atomistas franceses algumas vezes usavam a tática do químico orgânico da Sorbonne, Friedel, que escrevia o dicloroacetileno como $C_2H_2Cl_2$ para o *Berichte* da Sociedade Química de Berlim e $C_4H_2Cl_2$ para o *Comptes rendus* da Academia de Ciências de Paris. Esta situação perdurou por longo tempo. Em 1900, Moissan publicou um artigo de quinze páginas sobre fluoreto de etila, no qual nenhuma fórmula verdadeira aparecia. Em 1890, Berthelot ainda escrevia a fórmula da água como **HO**, o que só mudou em 1891, quando finalmente ao publicar uma nota usou a notação atômica **H₂O**. Somente em 1897, Berthelot começou a usar as modernas fórmulas estruturais. Todavia, ele continuou a escrever benzeno como **C₂H₂(C₂H₂)(C₂H₂)** até 1898 e não há nenhum uso das fórmulas estruturais em suas discussões da isomeria no texto de 1901 sobre hidrocarbonetos. (NYE, 1993, p. 143).

Deve-se citar ainda, Henri Poincaré e Pierre Duhem que defenderam posições convencionalistas e, até certo ponto, foram vistos como anti-atomistas. Poincaré, nos anos 1890, caracterizou a hipótese atômica como uma “Hipótese Indiferente”, o que, segundo Rocke, significava dizer que aceitar ou não a hipótese não fazia nenhuma diferença nos resultados da investigação ou nos cálculos e, portanto, no seu ponto de

²⁹² Berthelot, *La Théorie Atomique em Synthèse Chimique*, 1875, citado em Nye, (1981, p. 587).

²⁹³ Berthelot, 1890, citado por Nye, (1981, p. 587).

vista os átomos não precisavam ser rejeitados.²⁹⁴ Segundo Nye, significava que ela não podia ser nem validada, nem invalidada. (NYE, 1976, p. 256).

Em 1892, dois anos depois que a notação atômica foi introduzida nos livros escolares, Duhem publicou um longo artigo,²⁹⁵ no qual examinou a relação entre a notação atômica e a teoria atômica. Os atomistas tinham decisivamente ganho a batalha travada com os equivalentistas e os poucos que ainda empregavam os equivalentes faziam-no sem nenhuma razão científica válida. Duhem afirmou que a razão para a superioridade dos pesos atômicos era a sua concordância com a analogia química. Ele defendeu que os pesos atômicos eram os verdadeiros “equivalentes” e deveriam ser renomeados de “equivalentes químicos”, “uma vez que seu significado era uma convenção”.²⁹⁶

Duhem apresentou ainda conceitos da Química Orgânica como substituição, tipos, valência e fórmulas estruturais sem jamais mencionar a palavra *átomo*. Ele concluiu que a notação química estava, para sua desvantagem, atada à hipótese atomística. Este laço deveria ser rompido e deveria ser dada às fórmulas químicas sua verdadeira função: classificação e expressão da analogia, como se pode perceber na citação seguinte:

A notação química moderna, fundamentada na noção de valência e tão impropriamente nomeada *notação atômica*, se mostra admirável instrumento de classificação e de descobertas, tanto que, se procura na notação química somente uma representação figurada, um esquema das diferentes idéias que se relacionam com a substituição química, mas quando se procura na notação química uma imagem do arranjo dos átomos e da estrutura das moléculas, não se encontra além de obscuridade, incoerência e contradição. (DUHEM, 1902, p. 144).

Sobre a estereoquímica, Duhem se pronunciou da seguinte forma:

Pelos seus sucessos, a **notação** estereoquímica conquistou o caráter de fecundidade, que sozinho, justifica plenamente o emprego de um **simbolismo** científico; não somente serviu para classificar metodicamente as verdades já conhecidas, mas também, foi um **instrumento** de descobertas. (DUHEM, 1902, p. 132 - grifo meu).

²⁹⁴Poincaré, 1902 citado por Rocke, (1984, p. 325).

²⁹⁵Duhem, 1892, *Notation atomique et hypothèses atomiques*, citado em Rocke, (1984, p. 325).

²⁹⁶Duhem, 1892, citado em Nye, (1983, p. XXVI).

Segundo Rocke, Duhem não era um positivista radical, ele assegurava que mesmo as hipóteses que são destituídas de significado experimental, quando isoladas, podem mesmo fazer parte como fundamentos essenciais em teorias valiosas, que são realmente testadas na totalidade.

9.7.3 Os Debates Germânicos



Figura 61 – Ludwig Eduard Boltzmann
1844-1906



Figura 62 – Friedrich Wilhelm Ostwald
1853-1932

O principal evento que reuniu atomistas e energetistas (anti-atomistas) foi um dramático debate no 67º encontro anual da Associação Científica Germânica de Cientistas e Médicos em Lübeck em 1895.²⁹⁷ Johannes Wislicenus, um atomista convicto e líder no desenvolvimento da estereoquímica, seguindo os artigos precursores de van't Hoff e Le Bel, presidiu este encontro. Estavam presentes: Boltzmann, Ostwald, Helm, Viktor Meyer, Nernst, Sommerfeld, entre outros. O enfoque principal do debate foi a questão histórica da realidade física de átomos discretos contra uma descrição de natureza contínua, essa fundamentada no conceito de energia.

Duas conferências sobre energética foram realizadas no evento, uma por Ostwald, de Leipzig e outra por Helm do Instituto Politécnico de Dresden. Esta nova teoria foi influenciada pelas idéias positivistas defendidas por Mach e propunha uma nova forma de pensar a descrição física do mundo. Os conferencistas defenderam a

²⁹⁷ Três meses antes do congresso de Lübeck, Wilhelm Röntgen descobriu o Raio – X.

idéia de que a energia deveria substituir a matéria (massa) como o conceito fundamental da física teórica e que toda teoria física, para ser considerada cientificamente consistente e verdadeira, deveria ser fundamentada neste conceito. Para o energetismo,²⁹⁸ a energia é a única entidade real, no sentido ontológico, de todos os fenômenos naturais.

Ostwald, ao fazer sua palestra, aliás, com um título bastante provocativo, *Emancipação do Materialismo Científico*, manteve como eixo da sua apresentação a idéia de que a visão mecânica de natureza deveria ser abandonada. Ele declarou “que a visão geralmente aceita é insustentável, que esta idéia mecânica do universo não preenche o propósito para o qual ela foi designada e que ela é inconsistente com verdades indubitáveis conhecidas”. (OSTWALD, 1983, orig. 1895, p. 338). Criticou a mecânica em relação a vários aspectos, porém, este trabalho limitou-se às suas observações sobre a idéia de massa como invariante mecânica de significado universal pela sua conexão direta com a Química:

Essa (invariante) fornece não só as constantes da astronomia, mas também parece não menos invariável no caso das mudanças mais profundas que podemos submeter os objetos do mundo externo, isto é, as mudanças químicas. Consequentemente, essa idéia pareceu ser excelentemente apropriada para formar o ponto central da lei científica. Naturalmente, ela era pobre em conotação para servir sozinha para a representação de vários fenômenos e, portanto, devia ser correspondentemente estendida. Isto foi efetuado pela união da série de propriedades que são associadas à propriedade da massa e são proporcionais a ela com a simples idéia mecânica. Desta forma, surge a concepção de matéria, na qual tudo que estava associado nas nossas impressões sensoriais com massa e que sempre a acompanhou, como peso, extensão no espaço, propriedades químicas, etc. foi resumido e a lei física da conservação da massa tornou-se o axioma metafísico da conservação da matéria. (OSTWALD, 1983, orig. 1895, p. 340).

Continuou seus argumentos tomando como exemplo, de acordo com a concepção mecânica de natureza, a suposição de que os elementos persistem materialmente nos seus compostos, uma vez que, por exemplo, o óxido de ferro não tem nenhuma propriedade em comum com o ferro ou o oxigênio.

No presente, estamos tão acostumados a esta idéia que é difícil conceber quão absurda e estranha ela é. Se considerarmos para o momento, entretanto, que tudo o que sabemos sobre uma substância consiste no conhecimento das suas propriedades, é evidente que a afirmativa de que certa substância continua a existir sem possuir estas propriedades não está longe de puro disparate. Como um assunto de fato, esta suposição puramente formal serve simplesmente para unir os fatos gerais da Química, em particular, as leis da estequiometria de massa, com a noção arbitrária de uma matéria intrinsecamente invariante. (OSTWALD, 1983, orig. 1895, p. 341).

²⁹⁸ Ostwald considerava-se um fenomenologista.

Helm, na sua explanação, ²⁹⁹ também defendeu que a visão mecânica de natureza fosse substituída pela visão energética do fenômeno natural.

Para equilibrar as tendências no encontro, o outro palestrante foi Viktor Meyer, cuja conferência foi sobre *Probleme der Atomistik*. Exceto Wislicenus e Meyer, muitos outros presentes no encontro se opuseram a Ostwald e a Helm, entre os quais podemos citar Boltzmann, Klein, Nernst, e Sommerfeld.

Ao final da apresentação de Helm, Boltzmann interferiu alegando que o enfoque energetista era de fato irrealizável e epistemologicamente falso. De acordo com Boltzmann e apoiado pelo matemático Felix Klein, Ostwald e Helm não tinham compreendido que as teorias físicas não contêm nenhum significado ontológico. (VIDEIRA, 1995, p. 5).

Os ataques aos energetistas não se restringiram ao encontro, mas continuaram de um modo mais formal nas páginas do *Annalen der Physik und Chemie*. Boltzmann escreveu vários ensaios renovando seus argumentos a favor da teoria cinético-molecular e do atomismo, incluindo o artigo *Sobre a Necessidade da teoria atômica na Física*. (BOLTZMANN, 1983, orig. 1897, p. 357). Neste, Boltzmann reviu as vantagens epistemológicas, metodológicas e experimentais em usar a hipótese atomista, apesar de alguns dos seus inconvenientes aparentemente paradoxais.

Durante toda a sua carreira, Boltzmann se preocupou com as implicações físicas e químicas de uma visão atômica de matéria. Neste artigo, ele procurou demonstrar que, para a Física, o atomismo era mais pertinente que o energetismo, visto que, alguns conceitos, como o de átomo, são exigidos pelos métodos matemáticos empregados, em particular, as equações diferenciais. Além do mais, o ideal atomístico reforçava a sua crença de uma teoria científica como uma *representação* da natureza, refletindo o nosso próprio modo de lidar com o mundo. As idéias atômicas usadas com sucesso pela Química e pela Física, igualmente, por tanto tempo, de inequívoca importância histórica a seu favor, eram adaptadas idealmente, segundo ele, para provar

²⁹⁹ Sua palestra corresponde ao artigo Ueber den derzeitigen Zustand der Energetik.

que todas as entidades científicas eram criações livres da mente humana. (VIDEIRA, 1995, p. 5).

O que foi dito pode ser observado na seguinte citação:

As equações diferenciais da fenomenologia matemático-física não são mais do que regras ou direções para construir e combinar números e conceitos geométricos. Estes números e conceitos, entretanto, não são nada em si, exceto construções mentais a partir das quais os fenômenos da natureza podem ser preditos. É o mesmo caso com a idéia do atomismo, de modo que não posso descobrir a mais insignificante diferença entre eles e esta consideração. Realmente, para minha mente e para meu sentimento nenhuma descrição direta de um domínio abrangente dos fatos, nenhuma representação mental sua, exclusiva e simples, é possível de maneira alguma [...]

A fenomenologia matemático-física frequentemente combina sua preferência pelas equações diferenciais com certo menosprezo pelo atomismo. Na minha convicção, há um círculo vicioso que funciona através do raciocínio de que as equações diferenciais transcendem os fatos em menor grau que a forma mais generalizada de concepção atomística. Naturalmente, se temos a opinião prévia de que nossas percepções sensoriais são mentalmente representáveis pelo semelhante a um *continuum*, as equações diferenciais não transcenderão e as concepções atomísticas transcenderão, transcendem nossa preconcebida opinião. Todavia, muito diferente é o caso se pensamos atomisticamente: então a situação é invertida, e a concepção de um continuum parece transcender os fatos. (BOLTZMANN, 1983, orig. 1897, p. 358-59).

Sobre a epistemologia de Boltzmann, vejamos o que diz Videira no artigo *Boltzmann, Física teórica e representação*:

Boltzmann considerava que o progresso da Ciência seria possível caso existissem várias teorias, que permitissem à comunidade científica escolher aquela que seria a mais capaz de representar os fenômenos. É necessário que exista uma competição entre as diferentes teorias; competição que se assemelha àquela existente nos mundos animal e vegetal, tal como apresentado por Darwin em sua teoria da evolução. Em outras palavras, o progresso científico se realiza graças ao concurso, ou coexistência, de várias teorias que asseguram aos cientistas a possibilidade de construir representações, talvez mais adequadas que as antigas. Em suma, o progresso científico torna-se possível em decorrência do pluralismo teórico. (VIDEIRA, 2006, p. 275).

Boltzmann e Planck publicaram críticas agudas que foram respondidas por Ostwald e Helm. Em geral, os energetistas condenavam as idéias atômicas pela sua infertilidade. Boltzmann contestou esta consideração dos energetistas no artigo *Zur Energetic*, evidenciando a questão da isomeria óptica, tão bem explicada pelos arranjos atômicos em três dimensões:

Provavelmente muitos químicos que deduziram o número de compostos isômeros ou a propriedade de girar o plano da luz polarizada diretamente da imagem que eles fazem para si próprios do arranjo dos átomos deveriam ser

de uma opinião diferente considerando o significado infrutífero da teoria atômica. (ROCKE, 1984, p. 329).

Deve-se ressaltar que Boltzmann, na sua argumentação, está empregando a explicação do fenômeno da isomeria óptica a favor da hipótese atômica e seu comentário foi incomum, visto que a maioria das discussões se referia à teoria cinética e não ao atomismo químico. Ostwald e Helm se referiram muito pouco às leis estequiométricas nas suas argumentações, e mesmo assim para concordar que a teoria atômica prestou um bom serviço na explicação das proporções das combinações. Ostwald, realmente, nunca renunciou ao atomismo químico durante toda a sua vida, pelo menos no sentido formal.

Segundo Rocke (1984, p. 329), o atomismo químico era algo embaraçoso para os energetistas, pois, ele foi capaz de provar seu valor não apenas no que diz respeito às relações estequiométricas, mas também, como Boltzmann, Wislicenus e Meyer argumentaram, em fornecer explicações e previsões bem sucedidas para misteriosos fenômenos tais como a isomeria estrutural e a estereoisomeria. Stallo em seu livro, *Concepts and Theories of Modern Physics*, de 1881, ao tratar da famosa polêmica antiatomista, em uma curta passagem sobre o atomismo químico, garantiu à teoria atômica não só valor explicativo e de representação, mas também valor heurístico. Em 1904, Ida Freund, química de forte inclinação empírica, comentou no seu livro que o estudo da isomeria “tinha fornecido a prova mais forte de validade e utilidade da introdução na ciência destas grandezas hipotéticas, o átomo e a molécula”. (FREUND, 1968, orig. 1904, p. 559).

Ostwald impressionou os membros da Sociedade Química de Londres quando, em 1904, na sua conferência, afirmou que as leis do átomo químico, isto é, as leis das proporções (definidas, múltiplas e equivalentes), podiam ser deduzidas apenas da termodinâmica. Em 1907, em *The Modern Theory of Energetics*, Ostwald considerou que o energetismo tinha conquistado um avanço epistemológico e não um avanço científico.³⁰⁰ Somente em 1908, acompanhando os estudos de Einstein, Smoluchowski e Perrin sobre o movimento browniano, foi que Ostwald se rendeu e publicou uma

³⁰⁰ Ostwald, 1907, citado por Clark (1976, p. 78).

“franca confissão”, no prefácio da quarta edição do seu livro *Grundriss der allgemeinen Chemie*:

Sinto-me agora convencido de que, recentemente, entramos em posse de provas experimentais da natureza discreta ou granulada da matéria, que, em vão, a hipótese atômica havia buscado durante séculos e milênios. O isolamento e a contagem de íons gasosos por um lado, que coroaram de êxito as longas e brilhantes pesquisas de J. J. Thomson, e, por outro, a concordância do movimento browniano com os requisitos da hipótese cinética, estabelecida por muitos investigadores e, da maneira mais conclusiva por J. Perrin justificam que o mais cauteloso dos cientistas fale agora em comprovação experimental da natureza atômica da matéria. Com isso, a hipótese atômica eleva-se à posição de uma teoria cientificamente bem fundamentada e pode reivindicar um lugar em um livro didático destinado a ser utilizado como introdução ao estado atual de nossos conhecimentos de Química geral. (HIEBERT e KÖRBER, 2007, p. 2084).

Mach aparentemente teve uma experiência de conversão semelhante ao ver as cintilações das partículas alfa em torno de 1903, embora não haja nenhuma indicação nos trabalhos posteriores de que ele, em algum momento, publicamente, concedeu uma condição real ao átomo. Em 1911, Mach não só reafirmou sua rejeição a teoria atômica como também rejeitou a teoria da Relatividade.

10 CONCLUSÃO

A Estereoquímica pode não ter fornecido um argumento logicamente irresistível a favor do atomismo, porém ela certamente permitiu que o argumento fosse fortalecido. (CHALMERS, 2005, p. 25).

A hipótese atômica na primeira metade século XIX tem duas vertentes: o atomismo físico e o atomismo químico. No atomismo químico, não necessariamente daltoniano, os átomos tinham qualidades que estavam associadas aos elementos químicos e foi representado neste trabalho pelas teorias da Química Orgânica.

O atomismo físico foi representado por esferas perfeitamente elásticas na teoria cinética dos Gases, embora sujeito a estruturas internas para explicar o fenômeno espectroscópico.

De acordo com o exposto nos capítulos precedentes, a formulação das teorias iniciais da Química Orgânica não requeria o pressuposto de matéria discreta como ocorreu na teoria cinética, entretanto, na medida em que a natureza da explicação dos fenômenos se modifica, a formulação das teorias aponta mais e mais para a realidade física de átomos e moléculas. As teorias da Química Orgânica formuladas no século XIX, que se sustentavam na hipótese de uma constituição atômica da matéria, foram de relevante sucesso explicativo.

Na transformação da Química Orgânica, a partir da Química de Plantas e Animais à Química do Carbono, a notação berzeliana introduzida em 1813 teve papel relevante e como foi dito, as fórmulas empíricas não tinham qualquer comprometimento com o atomismo de Berzelius. Eram estabelecidas a partir da transformação dos dados analíticos gravimétricos em volumes por meio da densidade de vapor. Pode-se dizer, que em termos de fórmulas empíricas dos compostos orgânicos, o método de medida da densidade de vapor associado ao balanço de massa resolvia a questão.

Devido à própria natureza dos seus objetos, a Química Orgânica é singular e o conhecimento destes objetos exige algo além da determinação da sua composição. Esta, por si só, não é suficiente, e não conduz a qualquer explicação das propriedades dos compostos orgânicos. Era preciso diferenciar estes compostos para melhor estudar suas

propriedades físicas e químicas e um passo adiante foi dado com as fórmulas de constituição binária em analogia aos compostos inorgânicos.

Considerações sobre a hipótese de átomos não faziam parte deste esquema de determinação de fórmulas, ou não eram necessárias à explicação ou à obtenção de resultados. Como foi visto, é a manipulação das fórmulas no papel que permite a explicação da constituição das substâncias. As fórmulas químicas vão, entretanto, agregando níveis diferentes de significados como se revestidas de sucessivas camadas.

O estudo dos compostos orgânicos naturais através das suas reações levou à síntese de novos produtos como, por exemplo, com o álcool e seus derivados. As investigações de Dumas sobre a constituição do éter comum resultaram na teoria do éter juntamente com a primeira tabela de classificação dos compostos orgânicos em 1828. A metodologia empregada está fortemente assentada na analogia com os compostos e reações da Química Inorgânica. Os adeptos da doutrina unitária – os Laurent e os Gerhardt – lutaram justamente contra os químicos da escola de Berzelius que ainda queriam “que haja água nos ácidos”. (BACHELARD, 2009, p. 59).

Seguiram-se as teorias de constituição com ênfase na classificação até 1860, esta, cada vez mais, com caráter preditivo. Como resumiu Bachelard: “É o estudo em extensão que precede o estudo em compreensão”. (BACHELARD, 2009, p. 57).

Neste período o problema da classificação domina o conhecimento de uma substância particular e mais uma vez Bachelard é perfeito na sua exposição:

É possível dizer que se conhece uma substância na exata proporção em que se lhe designa um lugar num plano. Isso é tanto mais verdade que se conhecem as características do lugar antes de se ter isolado ou criado a substância que ocupará esse lugar. As substâncias novas não correspondem a seres encontrados pela observação, mas a seres realizados por uma experiência acoplada a uma teoria; de certo modo, elas são os diversos momentos de um método. São conceitos realizados. (BACHELARD, 2009, p. 62).

Conclui-se que a construção do conhecimento na Química Orgânica não partiu da premissa de que a matéria é atômica e nem mesmo uma teoria atômica química foi desenvolvida. Observa-se, entretanto, o movimento inverso, isto é, o atomismo subjacente às teorias vai sendo requisitado na medida em que as explicações se tornam

mais e mais fisicalistas. O papel da hipótese atômica nas teorias da Química Orgânica não fica restrito ao ilustrativo, mas torna-se, cada vez mais, heurístico. Stallo em seu livro, *Concepts and Theories of Modern Physics*, de 1881,³⁰¹ ao tratar da famosa polêmica antiatomista entre Boltzmann e Ostwald, em uma curta passagem sobre o atomismo químico, garantiu à teoria atômica não só valor explicativo e de representação, mas também valor heurístico.

O sucesso experimental das reações de substituição trouxe a necessidade de se diferenciar átomos de moléculas e a conseqüente apropriação destes conceitos. A partir dos anos 1840, a hipótese de moléculas de substâncias simples que se dividiam tornou-se útil para explicar as reações de substituição e o dualismo eletroquímico perdeu sua hegemonia para uma concepção unitária dos compostos orgânicos. Laurent, em 1846, definiu átomo e molécula de forma operacional e útil às reações de substituição.

Com as reações de substituição, átomos e moléculas foram chamados à cena. Como a posição do átomo substituído é relevante à explicação, o arranjo dos átomos na molécula foi considerado um determinante mais importante das propriedades do que a natureza dos átomos em si. Todavia, as fórmulas racionais, não tinham nenhum compromisso com a realidade, conforme a alegação de Gerhardt de que “a determinação da constituição de um corpo, em nossa opinião, não significa indicar o arranjo molecular dos elementos que o compõem, mas antes identificar a série à qual ele pertence e a posição que ele ocupa”³⁰² ou ainda, que um composto podia ter várias fórmulas racionais e que um *tipo* era uma possibilidade de suporte material das transformações químicas, que persistia apesar das suas substituições.

Gerhardt, ironicamente, a partir de sua taxonomia convencionalista, propôs pesos atômicos aproximadamente idênticos aos pesos obtidos pela teoria “ontológica” de Berzelius. Nos anos quarenta, entretanto, o equivalentismo de Wollaston e Odling tinha a adesão de vários químicos, embora os equivalentes não fossem tão empíricos, como o próprio Berzelius havia apontado para Liebig: “O conceito de equivalentes é relativo a uma série específica de compostos e seria suficiente se os corpos se

³⁰¹ Stallo, J. B. em *Concepts and Theories of Modern Physic* citado por Rocke (1984, p. 329).

³⁰² Gerhardt, 1851, citado por Rocke (1984, p. 224).

combinassem em uma proporção só. Como este não é o caso, ele não é mais positivo, mas é meramente convencional”.³⁰³

A síntese de Williamson do éter comum ou sulfúrico a partir do álcool comum, em 1850, é citada por T. Benfey como um experimento crucial. (BENFEY, 1975, p. 50). Sua importância epistemológica é ressaltada por vários historiadores da ciência, como por exemplo, por Rocke:

Foi esta conquista e o desenvolvimento de suas implicações teóricas na próxima década que conduziu à primeira evidência química para um conjunto de grandezas atômicas com a qual todos podiam concordar. Em um sentido mais amplo, a síntese do éter também conduziu ao surgimento da teoria da valência e da estrutura, especialmente nas mãos de Kekulé. (ROCKE, 1986, p. 18).

Esta síntese forneceu suporte para a decisão entre a teoria de Liebig e a de Laurent sobre a constituição do álcool. A consequência imediata foi a reforma do sistema de pesos atômicos, que resultou na divisão das fórmulas à metade. Esta atitude significava padronizar o peso do carbono e do oxigênio em 12 e 16, respectivamente, e estava de acordo com a classificação de Gerhardt.

Rocke denominou as transformações que ocorreram na Química Orgânica, durante os anos 1850, de “*Quiet Revolution*”. Neste período, os conceitos de valência e de estrutura química surgiram e a hipótese de uma constituição atômica se tornou necessária. Os isômeros eram compreendidos como compostos de mesma composição, mas com arranjos diferentes na sequência dos seus átomos, mas é importante salientar que o conceito de estrutura química não estava vinculado a uma realidade física, embora Butlerov defendesse esta interpretação. A linguagem simbólica construída para representar os compostos e a reatividades deles não tinha nenhuma intenção de corresponder à molécula microscópica.

Neste período, a metodologia passou gradativamente de indutiva a dedutiva e a hipótese atômica desempenha função ilustrativa e heurística nas teorias. O conceito de valência suscitou questões interessantes sobre como a força de afinidade podia estar dividida no caso de um carbono tetravalente ou de um oxigênio dibásico. A afinidade

³⁰³ Berzelius citado por Rocke (1986, p. 9).

era a expressão do conceito de força de atração da Física na Química e a valência era apenas um número sem significado físico.

O conceito de estrutura química formulado no final dos anos 1850, por sua vez, se sustentava no princípio da valência ou valor de substituição de um elemento. Em 1869, Williamson, na sua defesa da teoria atômica, examinou a teoria em relação ao “valor atômico” ou “valor de substituição dos elementos” como uma evidência a favor da hipótese com caráter realista.

O sucesso da teoria da estrutura em explicar os isômeros encontrou limitações diante dos isômeros absolutos, hoje conhecidos como estereoisômeros. A Estereoquímica surgiu como o resultado de se tomar as representações estruturais de uma substância como indicativas de aspectos estruturais reais daquelas substâncias.

Quando van't Hoff introduziu a idéia de que o átomo de carbono tinha a forma física de um tetraedro, ele iniciou uma terceira transformação fundamental na Química teórica, durante a qual esta realidade química construída cuidadosamente foi reunida à realidade física e na qual os químicos começaram a interpretar aquelas mesmas fórmulas químicas no sentido físico verdadeiro. Ao fazer isto, eles transformaram as fórmulas estruturais de imagens simbólicas em imagens icônicas. (RAMBERG, 2003, p. 52).

Em 1875, no prefácio de *La chimie dans l'espace*, van't Hoff se referiu à hipótese atômica como se segue: “A hipótese de uma constituição atômica não fornece somente uma forma concisa e simples dos fatos observados, não é apenas uma notação engenhosa, mas uma teoria: a hipótese generaliza e prediz, esta é a marca de sua exatidão”. Percebe-se que van't Hoff apresenta de imediato a função da hipótese nas suas teorias e neste caso, não há nenhuma pretensão que não seja o uso heurístico e explicativo da hipótese, todavia a hipótese é necessária para sustentar a teoria do carbono tetraédrico. Em 1877, uma versão germânica do livro de van't Hoff foi publicada com o título correspondente – *A disposição dos átomos no espaço*. Cumpre observar que a mudança do título foi de inteira responsabilidade do tradutor e de Wislicenus.

Conclui-se ainda que as teorias da Química Orgânica corroboraram a hipótese atômica no que se refere ao seu papel real, pois os átomos e moléculas requeridos à explicação dos fenômenos permitiram que a teoria química sugerisse experimentos e

fizesse predições verificáveis, que se mostraram bem sucedidas. Átomos e moléculas deixaram de ser contingentes e tornaram-se necessários à elaboração destas teorias.

Williamson, em 1869, evocou o sucesso explicativo da hipótese atômica nas teorias da Química Orgânica, porém, não havia nenhum consenso em reconhecer os desenvolvimentos da Química Orgânica como prova para a existência dos átomos.

Whewell, em 1847, ao comentar a representação de Dalton para seus átomos-compostos, por símbolos que ensinavam a exibir o arranjo dos átomos elementares no espaço, assim se referiu: “Configurações hipotéticas de átomos no espaço não tinham nenhum valor, exceto se confirmadas por fatos correspondentes, tais como aqueles que as propriedades ópticas ou cristalinas dos corpos podem, talvez um dia, fornecer”. (WHEWELL, 1847 a, p. 166).

A formulação da teoria do carbono tetraédrico explicava uma propriedade óptica do corpo químico e de acordo com Whewell os arranjos propostos para explicar os isômeros eram legítimos. Até a identificação do fenômeno da isomeria óptica, a explicação da isomeria se restringia à esfera química e envolvia propriedades observáveis neste âmbito. A rotação do plano da luz polarizada é uma propriedade física que pressupõe, portanto, uma estrutura física que garanta tal efeito, isto é, o fenômeno óptico aponta para a realidade dos átomos, do mesmo modo que o fenômeno espectroscópico aponta para um átomo capaz de exibir diferentes modos de vibração.

De acordo com Dumas “uma teoria estabelecida com a ajuda de vinte fatos, deve explicar trinta e conduzir a descoberta de mais dez”. (DUMAS, 1837, p. 60). Dumas, portanto, descreveu três funções ou testes do poder de uma teoria científica: a explicação, a predição e a *retrodiction* ou predição invertida. Rocke comenta em *Convention versus ontology* que Mandelbaum³⁰⁴ usou o termo *transdiction* para descrever uma quarta função de certa classe de teorias: a dedução da existência de fenômenos inobserváveis a partir de fenômenos observáveis. A inferência “transditiva” é muito mais comum do que se pode supor, porém para nenhuma ciência ela é mais fundamental do que para a Química. “A dedução de arquiteturas moleculares detalhadas a partir da manipulação puramente macroscópica das substâncias está entre as

³⁰⁴ Mandelbaum, 1939, citado em Rocke (1986, p. 2).

conquistas mais impressionantes da ciência moderna, realmente, da mente humana”. (ROCKE, 1986, p. 2).

Outras considerações secundárias, porém não menos interessantes podem ser extraídas desta pesquisa.

Destaca-se a pluralidade de teorias sobre a constituição da matéria que dividiram os químicos no século XIX: os átomos-pontuais, os átomos de vórtices, a hipótese de Prout, que era uma forte concorrente ao atomismo químico, seduzindo químicos importantes como Dumas e Davy. Além destas teorias, a segunda metade do século XIX, também ofereceu uma visão de natureza contínua através do energetismo. De acordo com Feyerabend, nenhuma teoria possui o privilégio da verdade sobre as outras, cada uma funciona mais ou menos, e sua concorrência é a única condição do progresso científico. Para Popper, o conhecimento é essencialmente conjectural, sendo impossível a certeza definitiva e, neste sentido, ele também defende a concorrência entre teorias para o progresso científico.

Outro aspecto digno de nota refere-se à total ausência do formalismo matemático no desenvolvimento teórico da Química Orgânica, o que a torna duplamente singular. De acordo com Nye,

A carência de modelos dinâmicos e matemática rigorosa tornam a Química do século XIX uma ciência diferente da Física, porém não menos sofisticada metodologicamente. Os químicos empregaram metáforas, variedade de signos e convenções com auto-exame de consciência. Os químicos estavam relativamente unidos nos seus objetivos nos problemas e métodos que forneceram um núcleo comum à disciplina, em as imagens e linguagem que eles usaram demarcaram fortemente a Química do meio século XIX do campo da Física e da Filosofia natural. (NYE, 1993, p. 102).

Durante o estudo das teorias, chamou-me a atenção o intercâmbio não só de idéias, como de resultados obtidos em análises, de parâmetros como a densidade de vapor, de metodologia, na documentação publicada. O conhecimento compartilhado entre os químicos britânicos, os germânicos e os franceses é relevante. Excetuando-se Dumas e Laurent, os químicos que estenderam a teoria dos tipos em uma teoria da estrutura mais ampla compartilharam a influência de Liebig. Esta pode ser vista no fato de que os líderes estruturalistas entre os químicos franceses, britânicos e germânicos, todos estudaram, mesmo que apenas por um período breve, com Liebig. Entre esses pode-se citar: Gerhardt e Wurtz que fizeram suas carreiras na França; Hofmann que fez

parte de sua carreira em Londres e depois retornou à Alemanha para chefiar o laboratório de Química Orgânica da Universidade de Berlim; e A. Williamson.

No artigo, *Atomism and Positivism: A legend about French Chemistry*, Bensaude (1999) discute a relação entre anti-atomismo e positivismo na França. A escolha dos equivalentes pelos químicos franceses e o retardo na introdução da teoria atômica no ensino francês são, de um modo geral, atribuídos à influência do positivismo pelos historiadores da Química. Segundo Bensaude, esta interpretação não encontra apoio em uma análise mais profunda dos vários fatores envolvidos. Não me deterei em descrever sua análise neste trabalho, mas para tornar esta questão mais clara e principalmente para fornecer informações mais completas sobre os autores da história do atomismo é suficiente dizer que Baudrimont, Williamson e van't Hoff estudaram a “filosofia” de Auguste Comte. (França, 19/01/1798 – 05/09/1857). Isto não representou um obstáculo à elaboração de teorias apoiadas na hipótese atômica ou impediu, por exemplo, que Williamson argumentasse a favor de uma constituição atômica nos debates de 1869.

O positivismo valoriza o método empirista quantitativo e defende a experiência sensível como fonte principal do conhecimento. Comte, particularmente, aprovava a teoria atômica, entretanto, pela sua utilidade. Para ele, “uma hipótese era útil na medida em que ela não era inconsistente com o nosso conhecimento do fenômeno”. (NYE, 1976, p. 252). Comte considerava a hipótese de Prout, a qual desejava reduzir o número dos elementos definidos empiricamente, obscura e duvidosa, uma vez que se pronunciava sobre o modo de aglomeração das partículas elementares, o que era uma coisa inacessível. Em relação à teoria de Dalton, entretanto, Comte chegou mesmo a escrever-lhe favoravelmente sobre “a grande teoria atômica” como uma “generalização feliz” e um artifício lógico útil. Comte compreendia como teoria atômica de Dalton apenas a lei das proporções definidas e a lei das proporções múltiplas. (BROCK, 1967, p. 146)

Para Comte e positivistas posteriores os átomos eram apenas figuras convenientes, enquanto para Williamson, o único discípulo inglês de Comte, os átomos tinham existência real e propriedades que podiam ser estudadas. Segundo Knight, Williamson aceitava a sociologia de Comte e seu positivismo no nível metodológico, embora, para ele, isto não fosse incompatível com o atomismo. (KNIGHT e BROCK, 1965, p. 13).

Baudrimont foi um atomista comprometido com a visão de Ampère de átomos e moléculas e van't Hoff usou a hipótese atômica com função heurística na teoria do carbono tetraédrico abrindo o caminho para as fórmulas espaciais. Todavia van't Hoff considerava seus estudos sobre pressão osmótica e equilíbrio químico elaborados com mais rigor do que sua estereoquímica, pois, o primeiro continha relações numéricas entre grandezas diretamente mensuráveis enquanto o segundo apoiava-se em uma compreensão transitória da estrutura da matéria. (NYE, 1976, p. 259).

Quanto a Dumas, sua fama de anti-atomista não combina com o seu movimento científico. Dumas foi um “atomista constante”, isto é, ele esteve na maior parte do tempo comprometido alguma teoria atômica. Do átomo de Dalton à hipótese de Prout, Dumas manteve sempre uma concepção discreta de matéria. A famosa citação de 1836 “eu apagaria a palavra átomo da ciência”, segundo Bensaude, Dumas tinha a intenção de prevenir seus jovens alunos, e por este motivo a ênfase, alertando-os contra hipóteses tentadoras, como lhe ocorrera quando jovem, com a hipótese de Avogadro. (DUMAS, 1878, p. 290). Rocke fornece outra interpretação para esta citação: a citação é antecedida por “minha convicção é de que os equivalentes dos químicos [...] que nos chamamos átomos, não são nada além de grupos moleculares”, isto é, sua insatisfação com a palavra aumentou pela firme crença de que os “átomos” físicos de muitos elementos são, de acordo com a hipótese de Avogadro, quimicamente divisíveis. (ROCKE, 1984, p. 117). Creio que esta versão é a mais provável.

De acordo com o que foi exposto na introdução e no corpo da tese, pode-se concluir, diante dos argumentos apresentados, que a formulação das teorias da Química Orgânica foi relevante para a consolidação do conceito de molécula e para a aceitação de uma realidade atômica. Obviamente, isto não exclui o fato de que uma concepção discreta de matéria pudesse estar subjacente às teorias e que esta não tenha possibilitado a formulação de teorias. A concepção discreta, no entanto, foi fundamental à melhor explicação de fenômenos tais como a substituição e a isomeria. Diferentemente, a Física, durante todo o século XIX, desenvolveu teorias com as duas concepções de natureza – discreta e contínua – e, como foi visto, tentou até uma síntese entre elas.

11 REFERÊNCIAS

11.1 Fontes Primárias

AVOGADRO, A. Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons. **Journal de Physique, de Chimie, d'Histoire Naturelle et des Arts**, Paris, 73, 1811. 58-76. Disponível em www.bibnum.education.fr em fevereiro de 2006.

BERTHELOT, M. **Chimie Organique fondée sur la synthèse**. Paris: Mallet-Bachelier, v. 1, 1860. Disponível em www.openlibrary.org. Acesso em 11 de outubro de 2009.

BERTHELOT, M. On Systems of Chemical Notation. In: NYE, M. J. **The History of Modern Physics, 1800-1950. The Question of the Atom**. 2a. ed. Los Angeles: Tomash Publishers, v. IV, 1983, orig. 1877. p. 241-250.

BERZELIUS, J. J. Essai sur les proportions déterminées dans lesquelles se trouvent réunis les élémens de la nature inorganique. **Annales de chimie et de physique**, Paris, v. 81, 1814. 141-159. Disponível em www.books.google.com.br. Acesso em 15 de janeiro de 2010.

BERZELIUS, J. J. **Théorie des Proportions Chimiques et Table Synoptique des Poids Atomiques**. 2a Edição. ed. Paris: Firmin Didot Frères, 1835. Disponível em www.books.google.com.br. Acesso em 15 janeiro de 2010.

BOLTZMANN, L. On the necessity of atomic Theories in Physics. In: NYE, M. J. **The History of Modern Physics, 1800-1950. The Question of the Atom**. 2a. ed. Los Angeles: Tomash Publishers, v. IV, 1983, orig. 1897. p. 355-372.

BOSCOVICH, R. J. **A Theory of Natural Philosophy**. Chicago: Open Court, 1922. Texto da primeira edição de 1763. Inclui uma breve biografia de Boscovich.

BRODIE, B. C. Discussion of Dr. Williamson's Lecture on the Atomic Theory. **Journal of the Chemical Society**, 22, 1869. 433-441.

CANNIZZARO, S. Sunto di um curso di filosofia chimica. **Il nuovo cimento**, 7, 1858. 321-366. Disponível em www.iperteca.it, em 24 de março de 2009.

CANNIZZARO, S. Considerations on Some Points of the Theoretic Teaching of Chemistry. **Journal of Chemical Society**, 25, 1872. 941-967.

DALTON, J. Theory of the Constitution of Mixed Aeriform Fluids, and Particularly of the Atmosphere. **Journal of natural philosophy, chemistry and the arts**, 5, 1801. 241-244.

DALTON, J. On the Absorption of Gases by Water and Other Liquids. In: _____ **Foundations of the Atomic Theory**: Comprising Papers And Extracts By John Dalton, William Hyde Wollaston And Thomas Thomson, 1802-1808. Edinburgh: Willian F. Clay, 1893, orig. 1805. Disponível em www.archive.org. Acesso em 14 de setembro de 2009.

DALTON, J. Experimental inquiry into the proportion of the several gases or elastic fluids constituting the atmosphere. **Philosophical Magazine Series**, 23, 1806. 349-356. Disponível em www.books.google.com.br. Acesso em julho de 2009.

DALTON, J. **A New System of Chemical Philosophy**. Manchester: [s.n.], v. 1, 1808-1810. Disponível em www.archive.org em janeiro de 2008. O volume 2 foi publicado em 1827.

DALTON, J. Remarks on the essay of Dr. Berzelius on the cause of chemical proportions. **The Annals of philosophy**, 3, março 1814. 174-179. Disponível em www.books.google.com.br em 29 de janeiro de 2010.

DUHEM, P. **Le Mixte et la Combinaison Chimique**. [S.l.]: Fayard, 1902. Reimpresso em 1985.

DUHEM, P. Physical Theory and natural Classification. In: NYE, M. J. **The History of Modern Physics, 1800-1950. The Question of the Atom**. 2a. ed. Los Angeles: Tomash Publishers, v. IV, 1983, orig. 1906. p. 355-372.

DUMAS, J.-B. Mémoire sur quelques points de la théorie atomistique. **Annales de Chimie et Physique**, 33, 1826. 337-392.

DUMAS, J.-B. **Traité de chimie appliquée aux arts**. Paris: Béchét jeune, v. 1, 1828. Disponível em www.gallica.bnf.fr. Acesso em: novembro de 2007.

DUMAS, J.-B. Lettre de M. Dumas à M. Ampère sur l' Isométrie I. **Annales de Chimie**, 47, 1831. 324-335. Disponível em www.iris.univ-lille1.fr em janeiro de 2007.

DUMAS, J.-B. Recherches sur les Combinaisons de l' Hidrogène et du Carbone. **Annales de Chimie**, 50, 1832. 182-197. Disponível em www.iris.univ-lille1.fr em 15 de janeiro de 2010.

DUMAS, J.-B. Recherches de Chimie Organique. **Annales de Chimie et Physique**, 56, 1834. 113-154. Disponível em www.iris.univ-lille1.fr em janeiro de 2009.

DUMAS, J.-B. **Leçons sur la Philosophie Chimique**. Paris: Bechet Jeune, 1837. Disponível em <http://books.google.com/books>. Acesso em: out. 2009.

DUMAS, J.-B. Acide produit par l'action du chore sur l' acide acétique. **Comptes rendus**, 7, 1838. 474. Disponível em www.books.google.com.br em fevereiro de 2008.

DUMAS, J.-B. Mémoire sur la constitution de quelques corps organiques et sur la théorie des substitution. **Comptes Rendus**, 8, 1839a. 609-622. Disponível em www.gallica.bnf.fr em julho de 2009.

DUMAS, J.-B. Note sur laconstitution de l'acide acétique et de l'acide chloroacétique. **Comptes Rendus**, 9, 1839b. 813-815. Disponível em www.gallica.bnf.fr em julho de 2009.

DUMAS, J.-B. Mémoire sur la loi des substitutions et la théorie des types. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences**, v. 10, 1840. 149-178.

DUMAS, J.-B. **Leçons sur la philosophie chimique professées au Collège de France en 1836**. Paris: Bechet Jeune, 1878. 287 p. Disponível em www.books.google.com em agosto de 2006.

DUMAS, J.-B.; BOULLAY, P. Mémoire sur la formation de l'ether sulfurique. **Annales de Chimie et de Physique**, v. 36,1827. 294-310. Disponível em www.iris.univ-lille1.fr em 15 de janeiro de 2010.

DUMAS, J.-B.; BOULLAY, P. Mémoire sur les ethers composés. **Annales de Chimie et de Physique**, v. 37, 1828. 15-53. Disponível em www.books.google.com.br. Acesso em 15 de janeiro de 2010.

DUMAS, J.-B.; LIEBIG, J. Note sur l' état actuel de la Chimie Organique. **Comptes rendus**, 5, 1837. 567-572. Disponível em www.web.lemoyne.edu em fevereiro de 2006.

GAUDIN, M. A. Recherche sur la structure intime des corps inorganiques defines. **Annales de Chimie et Physique**, v. 52, 1833. 113-133.

GAUDIN, M. A. **L'Architecture du Monde des Atomes Dévoilant la Structure des Composés Chimiques et leur Cristallogénie**. Paris: Gauthier-Villars, 1873. 252 p. Disponível em www.gallica.bnf.fr. Acesso julho de 2005.

GAY-LUSSAC, J. L. Mémoire sur l' iode. **Annales de Chimie**, 91, 1814. 5-121.

GAY-LUSSAC, J. L. Memoir on the Combination of Gaseous Substances with Each Other. In: _____ **Foundations of the molecular theory**. Edinburgh: The Alembic club, 1911, orig. 1809. p. 8-24. Disponível em www.archive.org. Acesso em 20 de novembro de 2009.

HOFF, J. H. V. Sur les formules de structure dans l'espace. **Archives Neerlandaises des Sciences Exactes et Naturelles**, 9, setembro 1874. 445-454.

HOFF, J. H. V. Vant'Hoff's Preface to La chimie dans l'espace: The Early History of Stereochemistry, 1874-1914. In: RAMBERG, P. J. **Chemical Structure, Spatial Arrangement**. Aldershot: Ashgate, 1875. p. 355-356.

HOFF, J. H. V. **The arrangement of atoms in space**. 2. ed. London: Longmans, 1898. Disponível em www.archive.org. Acesso em janeiro de 2007.

KEKULÉ, A. Sur la constitution des substances aromatiques. **Bulletin de la Société Chimique de France**, v. 3, 1865. 98-110. Disponível em www.biblio.ugent.be. Acesso em 31 de agosto de 2009.

KEKULÉ, A. On some points of chemical philosophy. **The Laboratory**, v. I, p. 303 - 306, 1867.

LAURENT, A. Recherches sur les combinaisons azotées. **Annales de Chimie et de Physique**, 18, 1846. 266-298. Disponível em www.gallica.bnf.fr. Acesso em julho de 2005.

LE BEL, J.-A. Sur les relations qui existent entre les formules atomiques des corps organiques et le pouvoir rotatoire de leurs dissolutions. **Bulletin de la Société Chimique de Paris**, 22, 1874. 337-347. Tradução em inglês disponível em www.dbhs.wvusd.k12.ca.us. Acesso em janeiro de 2009.

LOCKYER, N. J. Atoms and Molecules Spectroscopically Considered [1874]. In: NYE, M. J. **The History of Modern Physics, 1800-1950. The Question of the Atom**. 2a. ed. Los Angeles: Tomash Publishers, v. IV, 1983. p. 175-210.

MARIGNAC, C. Chemical Equivalents and Atomic Weights considered as bases of a system of Notation. In: NYE, M. J. **The History of Modern Physics, 1800-1950. The Question of the Atom**. Los Angeles: Tomash Publishers, 1983, orig. 1877. p. 230-239.

MAXWELL, J. C. Illustrations of the Dynamical Theory of Gases. **Philosophical Magazine**, 19, 1860. 19-32. Part 1. On the motions and collisions of perfectly elastic spheres.

MAXWELL, J. C. Atom. In: NIVEN, W. D. **The Scientific Papers Of James Clerk Maxwell**. New York: Dover Publications, v. 2, 1890, orig. 1878. p. 445-484. Disponível em www.archive.org. Acesso em 17 de novembro de 2009.

OSTWALD, W. Emancipation from Scientific Materialism [1895]. In: NYE, M. J. **The History of Modern Physics, 1800-1950. The Question of the Atom**. 2a. ed. Los Angeles: Tomash Publishers, v. IV, 1983, orig. 1895. p. 335-354.

PASTEUR, L. Dissymétrie Moleculaire. In: VALERRY-RADOT, P. **Oeuvres de Pasteur**. Paris: Masson et Cie. Editeurs, v. I, 1922. Disponível em www.archive.org em janeiro de 2009.

POINCARÉ, H. **Science and hypothesis**. New York: Dover Publications, 1952. 244 p. Disponível em www.books.google.com.br. Acesso em 10 de janeiro de 2010.

PROUT, W. On the Relation between the Specific Gravities of Bodies in their Gaseous State and the Weights of their Atoms. **Annals of Philosophy**, v. 6, 1815, 321-330. Disponível em www.web.lemoyne.edu.

REGNAULT, V. **Cours élémentaire de chimie à l'usage des facultés, des établissements secondaire, des écoles normales et des écoles industrielles**. 4^a ed. Paris: V. Masson, v. IV, 1854. Disponível em www.babel.hathitrust.org. Acesso em 21 de abril de 2010.

SAUSSURE, N. T. Nouvelles observations sur l'alcool et l'éther sulfurique. **Annales de Chimie**, v. 89, 1814. 273-305. Disponível em www.anales.ensmp.fr. Acesso em outubro de 2009.

THOMSON, W. On Vortex Atoms. **Proceedings of the Royal Society of Edinburgh**, VI, 1867. 94-105. (reprinted in *Phil. Mag.* Vol. XXXIV, 1867. 15-24).

WHEWELL, W. **History of the Inductive Sciences, from the earliest to the present time**. 3. ed. London: J.W. Parker, 1847 a. Disponível em www.biodiversitylibrary.org. Acesso em 5 de janeiro de 2009.

WHEWELL, W. **The Philosophy of the Inductive Sciences**. 2a. ed. Londres: [s.n.], v. 1, 1847 b. Disponível em www.books.google.com, acesso em 5 de janeiro de 2009.

WILLIAMSON, A. W. On the Atomic Theory. **Journal of the Chemical Society**, 22, 1869. 328-365. Disponível em www.rsc.org em abril de 2009.

WILLIAMSON, A. W. Results of a Research on Aetherification in Papers on Etherification and on the Constitution of salts. **Alembic Club Reprints**, Edinburgh, 16, 1902, orig.1850. 7-17. Disponível em janeiro de 2008 em www.archive.org.

WOLLASTON, W. H. On Super-acid and Sub-acid Salts. **Philosophical Transactions of the Royal Society**, v. 98, 1808. 96-102. Disponível em www.chemteam.info. Acesso em janeiro de 2010.

WURTZ, C. A. **The atomic theory**. Tradução de Edward Cleminshaw. New York: Appleton and Company, 1881. Disponível em www.archive.org. Acesso em 29 de março de 2007.

11.2 Fontes Secundárias

ABRANTES, P. **Imagens da Natureza, Imagens de Ciência**. Campinas: Papirus, 1998.

BACHELARD, G. **O Pluralismo Coerente da Química Moderna**. Tradução de Estela Santos Abreu. Rio de Janeiro: Contraponto, 2009.

BENFEY, O. T. **From vital force to structural formulas**. Washington: Chemical Heritage Foundation, 1975.

BENSAUDE-VINCENT, B. **Les Atomes**: Une anthologie historique. França: Press pocket, 1991.

BENSAUDE-VINCENT, B. Atomism and Positivism: a legend about french chemistry. **Annals of Science**, 56, 1999. 81-94.

BENSAUDE-VINCENT, B.; STENGERS, I. **Histoire de la chimie**. Paris: La Découverte, 1995.

BROCK, W. H. **The Atomic Debates**. Leicester: Leicester University, 1967.

BROOKE, J. H. Organic synthesis and the unification of chemistry: a reappraisal. **The British Journal for the History of Science**, v. 5, 1971. 363-392.

BROOKE, J. H. Laurent, Gerhardt, and the philosophy of chemistry. **Historical Studies in the Physical Sciences**, v. 6, 1975. 405-429.

BROOKE, J. H. Avogadro's hypothesis and its fate: a case-study in the failure of case-studies. **History of Science**, v.19, 1981. 235-273.

BRUSH, S. G. **The Kind of Motion We Call Heat**: book 1. New York: North-Holland, 1976a. Coleção Studies in Statistical Mechanics.

BRUSH, S. G. **The Kind of Motion We Call Heat**: book 2. New York: North-Holland, 1976b. Coleção Studies in Statistical Mechanics.

BYKOV, G. V. Butlerov, Aleksandr Mikhailovich. In: GILLISPIE, C. C. **Dictionary of Scientific Biography**. New York: Charles Scribner's Sons, v. 2, 1970-1980. p. 620-625.

CAMEL, T. O. **Entre o discreto e o contínuo: os átomos de éter**. UFRJ. Rio de Janeiro. 2004. Dissertação de mestrado.

CHALMERS, A. Atomism from the 17th to the 20th Century. **The Stanford Encyclopedia of Philosophy**, p. 303-306, 2005. Disponível em www.plato.stanford.edu. Acesso em 19 de dezembro de 2009.

CLARK, P. Atomism versus Thermodynamics. In: HOWSON, C. **Method and Appraisal in the Physical Sciences**. Cambridge: Cambridge University Press, 1976. p. 113-133.

CROSLAND, M. P. Avogadro. In: CHARLES, G. **Dictionary of Scientific Biography**. New York: Scribner, v. 1, 1970-1980. p. 343-350.

CROSLAND, M. P. **The Science of matter: a historical survey**. Selected readings. Harmondsworth: Penguin, 1971.

CROSLAND, M. P. Avogadro. In: BENJAMIN, C. **Dicionário de Biografias Científicas**. Rio de Janeiro: Contraponto, v. I, 2007. p. 168-175.

CROSLAND, M. P. Gay Lussac. In: BENJAMIN, C. **Dicionário de Biografias Científicas**. Rio de Janeiro: Contraponto, v. II, 2007. p. 999-1010.

DMITRIEV, I. S. Scientific discovery in statu nascendi: the case of Mendellev's periodic law. **Issues in History of Science and Thecnology**, 1, 2001. p. 31-82.

EPPLE, M. Topology, Matter and Space I: Topological Notions in 19th-Century Natural Philosophy. **Archive for history of exact sciences**, v. 52, n. 4, 1998. 299-390.

FILGUEIRAS, C. A. L. Duzentos Anos da Teoria Atômica de Dalton. **Química Nova na Escola**, 20, p. 38-44, Nov. 2004.

FISHER, N. W. Organic Classification Before Kekulé - Part 1. **Ambix**, 20, p. 106-131, 1973a.

FISHER, N. W. Organic Classification Before Kekulé - Part 2. **Ambix**, 20, p. 209-233, 1973b.

FISHER, N. W. Kekule and Organic Classification. **Ambix**, 21, p. 29-52, 1974.

FISHER, N. W. Avogadro the Chemists and Historians of Chemistry. **History of Science**, v. 20, 1982. 212-231.

FREUND, I. **The study of chemical composition: An account of its method and historical development.** New York: Dover, 1968, orig. de 1904.

FRICKÉ, M. The Rejection of Avogadro's hypothesis. In: HOWSON, C. **Method and Appraisal in the Physical Sciences.** Cambridge: Cambridge University Press, 1976. p. 277-307.

GASS, G. Spheres of Influence: Illustration, Notation, and John Dalton's Conceptual Toolbox, 1803-1835. **Annals of Science**, 64, n. 3, 2007, 349-382. Disponível em www.informaworld.com. Acesso em janeiro de 2010.

GEISON, G. L.; A., S. J. Pasteur and the Process of Discovery: The Case of Optical Isomerism. **ISIS**, 79, n. 1, p. 6-36, 1988.

HANKINS, T. **Science and the Enlightenment.** Cambridge: Cambridge University Press, 1985.

HARMAN, P. M. **Energy Force and Matter: the Conceptual Development of Nineteenth-Century Physics.** New York: Cambridge University Press, 1995.

HARMAN, P. M. **The natural Philosophy of James Clerk Maxwell.** Cambridge: Cambridge University Press, 1998.

HENDRY, J. **James Clerk Maxwell and the Theory of the Electromagnetic Field.** Bristol: Adam Hilger, 1986.

HESSE, M. **The Structure of Scientific Inference.** London: Macmillian Press, 1974.

HIEBERT, E. N.; KÖRBER, H.-G. Ostwald, Wilhelm. In: BENJAMIN, C. **Dictionary of Scientific Biography.** Tradução de Carlos Alberto Pereira e [et al.]. Rio de Janeiro: Contraponto, v. 3, 2007. p. 2074-2088.

HOYNINGEN-HUENE, P. Thomas Kuhn and the chemical revolution. **Foundations of Chemistry**, 10, p. 101-115, 2008.

IHDE, A. **The development of modern chemistry.** New York: Harper and Brothers, 1970.

JAPIASSÚ, H. E. M. D. **Dicionário Básico de Filosofia.** 3^a ed. Rio de Janeiro: [s.n.], 1996.

KAPOOR, S. C. Dumas and Organic Classification. **Ambix**, XVI, p. 1-65, July 1969.

KAPOOR, S. C. Dumas. In: CHARLES, G. **Dictionary of Scientific Biography**. New York: Scribner, 1970. p. 113-133.

KAPOOR, S. C. Dumas. In: BENJAMIN, C. **Dicionário de Biografias Científicas**. Rio de Janeiro: Contraponto, v. I, 2007. p. 663-668.

KLEIN, U. **Experiments, Models, Paper Tools: Cultures of Organic Chemistry In The Nineteenth Century**. Stanford: Stanford University Press, 2003.

KNIGHT, D. M. **Atoms and Elements. A study of Theories of Matter in England in the Nineteenth Century**. 1^a. ed. Londres: Hutchinson of London, 1967.

KNIGHT, D. M. **The Transcendental Part of Chemistry**. Kent: Dawson, 1978.

KNIGHT, D. M.; BROCK, W. H. The Atomic Debates: Memorable and Interesting Evenings in the Life of the Chemical Society. **ISIS**, 56, n. 183, p. 5-25, 1965.

KUHN, T. **A Estrutura das Revoluções Científicas**. São Paulo: Perspectiva, 1982.

KUZNETSOV, V. I. **Theory of valency in progress**. Moscou: Mir Publishers, 1980.

LEICESTER, H. M. **The historical background of chemistry**. New York: Dover, 1971.

MAIER, C. L. Essay Reviews: William Mc Gucken, 19th Century Spectroscopy: Development of the Understanding of Spectra, 1802-1897. **Studies In History and Philosophy of Science**, 4, 1973. 95-105.

MARKOVICH, Z. Boskovic, Rudjer J. In: GILLISPIE, C. C. **Dictionary of Scientific Biography**. New York: Charles Scribner's Sons, v. 2, 1970-1980. p. 326-331.

MELDRUM, A. N. **Avogadro and Dalton: The Standing in Chemistry of Their Hypotheses**. London: Simpkin, Marshall & Co, 1906. Disponível em www.archive.org. Acesso em junho de 2009.

NEEDHAM, P. "Has Daltonian Atomism Provided Chemistry with any Explications?". **Philosophy of Science**, Chicago, 71, 2004a. 1038-1048.

NEEDHAM, P. "When Did Atoms Begin to Do Explanatory Work in Chemistry?". **International Studies in the Philosophy of Science**, Londres, 18, 2004b. 199-219.

NUSSENZVEIG, H. M. **Fluidos; Oscilações e Ondas; Calor**: Curso de Física Básica. 3. ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, v. 2, 1999.

NYE, M. J. The nineteenth-century atomic debates and the dilemma of an indifferent hypothesis. **Studies In History and Philosophy of Science**, Part A, v. 7, 1976. 245-268. Disponível em www.sciencedirect.com. Acesso em 15 de janeiro de 2009.

NYE, M. J. Berthelot's Anti-Atomism: a 'matter of taste'? **Annals of Science**, 38, 1981. 585-590.

NYE, M. J. A Series in **The History of Modern Physics, 1800-1950. The Question of the Atom from the Karlsruhe Congress to the First Solvay Conference 1860-1911**. [S.l.]: Los Angeles, v. IV, 1983.

NYE, M. J. **From chemical philosophy to theoretical chemistry**: dynamics of matter and dynamics of disciplines, 1800 - 1950. Londres: Univ. of California Press, 1993.

NYE, M. J. **Before big science**: the pursuit of modern chemistry and physics 1800-1940. Londres: Harvard University Press, 1996.

OKI, M. D. C. M. Controvérsias sobre o atomismo no século XIX. **Química Nova**, 32, n. 4, 2009.

PALMER, W. G. **Valency: classical and modern**. London: Cambridge University Press, 1959.

PARTINGTON, J. R. **A History of Chemistry**. London: Macmillan, v. 3, 1962.

PARTINGTON, J. R. **A History of Chemistry**. London: Macmillan, v. 4, 1964.

PORTO, P.; VIANA, H. O processo de elaboração da teoria atômica de John Dalton. **Cadernos Temáticos de Química Nova – na escola**, 7, p. 4-12, dez. de 2007.

PULLMAN, B. **The Atom in the History of Human Thought**. Oxford: Oxford Univ. Press, 1998.

RAMBERG, P. J. **Chemical Structure, Spatial Arrangement: The Early History of Stereochemistry**, 1874-1914. Ashgate: Aldershot, 2003.

ROCKE, A. J. Kekulé, Butlerov and the Historiography of the Theory of Chemical Structure. **The British Journal for the History of Science**, v. 14, 1981. 27-57.

ROCKE, A. J. **Chemical Atomism in the Dalton to Cannizzaro**. Ohio: Ohio State University Press, 1984.

ROCKE, A. J. Convention versus Ontology in Nineteenth-Century Organic Chemistry. In: TRAYNHAM, J. G. **Essays on the History of Organic Chemistry**. Louisiana: Louisiana State University Press, 1986, p. 1-22.

ROCKE, A. J. **The Quiet Revolution: Hermann Kolbe and the Science of Organic Chemistry**. Berkeley: University of California Press, 1993. Disponível em www.ark.cdlib.org. Acesso em dezembro de 2009.

ROCKE, A. J. In Search of El Dorado: John Dalton and the Origins of the Atomic Theory. **Social Research: An International Quarterly**, 22, n. 1, p. 1-34, September 2005. Disponível em www.findarticles.com. Acesso em 13 de setembro de 2009.

ROSCOE, H. E.; HARDEN, A. **A new view of the origin of Dalton's atomic theory: a contribution to chemical history**. [S.l.]: Macmillan and co., 1896.

SILLIMAN, R. H. William Thomson: Smoke Rings and Nineteenth-Century Atomism. **ISIS**, 54, n. 178, p. 461-474, 1963.

SMITH, C.; WISE, M. N. **Energy and Empire: A Biographical Study of Lord Kelvin**. Cambridge: Cambridge University Press, 1989.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica**. 9^a. ed. Rio de Janeiro: LTC, v. 1, 2008.

TATON, R. La Science Contemporaine. In: _____ **Histoire Générale des Sciences**. Paris: Quadrige, v. 1, 1961. p. 445-484.

THACKRAY, A. W. The Origin of Dalton's Chemical Atomic Theory: Daltonian Doubts Resolved. **ISIS**, 57, n. 1, p. 35-55, 1966.

THACKRAY, A. W. Dalton, John. In: CHARLES, G. **Dictionary of Scientific Biography**. Tradução de Carlos Alberto Pereira e [et al.]. Rio de Janeiro: Contraponto, v. 1, 2007. p. 563-574.

THUILLIER, P. **De Arquimedes a Einstein**: a face oculta da invenção científica. Rio de Janeiro: Jorge Zahar, 1994.

VAN MELSEN, A. **From Atomos to Atom**: The History of the Concept Atom. [S.l.]: Harper and Brothers, 1960.

VIDEIRA, A. A. P. Atomism and Energetics at the End of the 19th Century: the Luebeck Meeting of 1895, 1995. **Preprint CBPF-CS-003/95**. Disponível em www.biblioteca.cbpf.br. em 9 de janeiro de 2010.

VIDEIRA, A. A. P. Boltzmann, física teórica e representação. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, n. 3, p. 269-280, 2006.

WESTFALL, R. S.; COHEN, I. B. (Eds.). **Newton**: textos, antecedentes, comentários. Tradução de Vera Ribeiro. 1a. ed. Rio de Janeiro: Contraponto, 2002.

WHITTAKER, E. A **History of the Theories of Aether and Electricity**. Edinburgh: Thomas Nelson and Sons, 1951.

WILLIAMS, L. P. Faraday, Michael. In: CHARLES, G. **Dictionary of Scientific Biography**. New York: Scribner, v. 1, 1970-1980. p. 527-539.

WILLIAMS, L. P. Faraday, Michael. In: CHARLES, G. **Dictionary of Scientific Biography**. Tradução de Carlos Alberto Pereira e [et al.]. Rio de Janeiro: Contraponto, v. 1, 2007. p. 782-795.

ZATERKA, L. **Alguns Aspectos da Teoria da Matéria**: atomismo, corpuscularismo e filosofia mecânica. In: SILVA, C. C. Estudos de História e Filosofia das Ciências. São Paulo: Livraria da Física, 2006. p. 329-352.

ANEXO 1 – FONTE DAS FIGURAS

Figura 1 – J. J. Berzelius. Disponível em www.wikipedia.com.br, em 19 de dezembro de 2009.

Figura 2 – Resultados das análises do álcool e do éter por Dumas – 1827. (DUMAS e BOULLAY, 1827, p. 309)

Figura 3 – Análise do éter acético realizada por Dumas e Boullay, 1828. (DUMAS e BOULLAY, 1828, p. 28).

Figura 4 – Laboratório de Justus Von Liebig, em 1840. Disponível em www.germanhistorydocs.ghi-dc.org, em 19 de dezembro de 2009.

Figura 5 – John Dalton. Disponível em www.marcdatabase.com, em 19 de dezembro de 2009.

Figura 6 – Representação de John Dalton para atmosfera terrestre, de acordo com sua primeira teoria de mistura dos gases. (PORTO, dezembro/2007).

Figura 7 – Símbolos e digramas de Dalton para representar os átomos simples e os átomos compostos, 1803. (PARTINGTON, 1962, p. 785).

Figura 8 – Tabela de Pesos relativos publicada no artigo On the Absorption of gases by Water and Other Liquids. (DALTON, 1893, orig.1805). Disponível em www.archive.org em 14/09/2009.

Figura 9 – Representações de John Dalton para os átomos do gás hidrogênio (1), gás nitroso (2), gás oxigênio (3), azoto (4), e o hidrogênio ligado aos átomos de nitrogênio (5). (DALTON, 1808-1810, p. fig.7). Disponível em www.archive.org em 14/09/2009

Figura 10 – Ilustrações mostrando os tipos diferentes de átomos simples se combinando para formar um átomo composto. Em A um átomo de hidrogênio e um de oxigênio se aproximam e se combinam. Em B, dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio combinados compartilham uma única atmosfera de calor. (ROSCOE e HARDEN, 1896, p. 73).

Figura 11 – Diâmetro das esferas de calórico dos 16 gases examinados por Dalton. (ROSCOE e HARDEN, 1896, p. 24).

Figura 12 – Ilustrações dos 16 diferentes átomos listados por Dalton com suas esferas de calórico. (DALTON, 1808-1810, p. fig.8). Disponível em www.archive.org em 14/09/2009

Figura 13 – Diâmetros relativos dos átomos de vários gases calculados por Dalton, utilizando a água como padrão. (ROSCOE e HARDEN, 1896, p. 65).

Figura 14 – Frontispício do New System of Chemical Philosophy, publicado em 1808. (DALTON, 1808-1810). Disponível em www.archive.org em 14/09/2009.

Figura 15 – Símbolos e diagramas criados por Dalton para representar os átomos simples e átomos compostos. (DALTON, 1808-1810). Disponível em www.archive.org em 14/09/2009.

Figura 16 – Recorte da figura 15, mostrando especialmente os diagramas para os átomos compostos 35, 36 e 37.

Figura 17 – Esquema feito por Dalton em seu caderno de anotações, para entender a composição do éter, agosto de 1804. (ROSCOE e HARDEN, 1896, p. 62-63).

Figura 18 – Identificação de isomeria por J. Dalton. (PARTINGTON, 1962, p. 8).

Figura 19 – Louis Joseph Gay-Lussac. Disponível em www.wikipedia.com.br, em 19/12/2009.

Figura 20 – Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro. Disponível em www.wikipedia.com.br, em 19/12/2005.

Figura 21 – Gay-Lussac a esquerda e Biot a direita em um balão – 1804. Retirado de www.upload.wikimedia.org, em 19/01/2010.

Figura 22 – Tabela de densidades de vapor de Gay-Lussac. Disponível em www.bibnum.education.fr.

Figura 23 – Diagramas de volumes de Gaudin. (PARTINGTON, 1964, p. 221).

Figura 24 – Tabela de Cannizzaro para deduzir o peso atômico do hidrogênio. Disponível em www.iperteca.it, em 24/03/2009.

Figura 25 – Fotografias de Stanislao Cannizzaro (esq.) e Lothar Meyer (dir.). Disponível em www.wikipedia.com.br, em 19/12/2006.

Figura 26 – Jean Baptiste Dumas. Disponível em LIFE photo archive hosted by Google em 20/12/2009.

Figura 27 – Análise do álcool (etanol) e do éter (etoxi-etano) realizada por Dumas e Boullay, 1827. Mémoire sur la formation de l'ether sulfurique. Annales des Mines, 2^a série, III, 112-116, p.113. Disponível em www.books.google.com em 15/01/2010.

Figura 28 – Composição do ácido sulfovínico no mesmo artigo de 1827. Mémoire sur la formation de l'ether sulfurique. Annales des Mines, 2^a série, III, 112-116, p. 116. Disponível em www.books.google.com em 15/01/2010.

Figura 29 – Tabela de classificação de Dumas e Boullay de 1828. Mémoire sur les ethers composés, Annales des Mines, 2^a série, III, 112-120, p. 119. disponível em www.books.google.com em 15/01/2010.

Figura 30 – Justus von Liebig. Retirado de www.wikipedia.com.br em 02/01/2010.

Figura 31 – Fragmento do artigo de 1834 sobre a oxidação do álcool pela substituição dos hidrogênios do radical olefiante por oxigênio. (DUMAS, 1834, p. 144). Disponível em janeiro de 2009 em www.iris.univ-lille1.fr

Figura 32 – Auguste Laurent. Auguste Laurent and the Prehistory of Valence – Marya Novitski, 1992.

Figura 33 – Núcleo fundamental de Laurent. (NYE, 1996).

Figura 34 – Dumas, Introdução do Tipo Químico, 1839. (DUMAS, 1839b, p. 813). Disponível em www.gallica.bnf.fr em julho de 2009.

Figura 35 – Charles Frédéric Gerhardt. Disponível em www.wikipedia.com.br, em 20 de dezembro de 2009.

Figura 36 – Recorte da Tabela de classificação de Gerhardt de 1843. Extraída de (FISHER, 1973b, p. 214).

Figura 37 - Tipos químicos apresentados por Gerhardt no artigo de 1851. (FISHER, 1973b, p. 218).

Figura 38 - Friedrich August Kekulé. Disponível em www.wikipedia.com.br em 10 de janeiro de 2010.

Figura 39 – Aleksandr Butlerov. Disponível em www.wikipedia.com.br em 10 de janeiro de 2010.

Figura 40 – Referência do artigo de Williamson. (WILLIAMSON, 1902, orig.1850, p. 7). Disponível em www.archive.org em janeiro de 2008.

Figura 41 – Reação do álcool, de acordo com Laurent, 1850. (BENFEY, 1975, p. 52).

Figura 42 - Fórmulas tipo água para o álcool e para o éter. (BENFEY, 1975, p. 52).

Figura 43 - Reação do álcool, de acordo com Liebig, 1850. (BENFEY, 1975, p. 52).

Figura 44 - Reações propostas por Benfey, de acordo com Liebig. (BENFEY, 1975, p. 52).

Figura 45 – Fórmula tipo do ácido fósfórico. Retirado de (ROCKE, 1984, p. 252).

Figura 46 – Fórmula tipo do ácido hipossulfúrico. (ROCKE, 1984, p. 252).

Figura 47 – Esquema de Kekulé para as reações de 1854. (FISHER, 1974, p. 35).

Figura 48 – Fórmulas “salsichas” desenvolvidas por Kekulé. (KEKULÉ, 1865).

Figura 49 – Nova formula do ácido láctico, proposta por Wislicenus. (RAMBERG, 2003, p. 44).

Figura 50 – Fórmulas de Crum Brown para representar os isômeros etileno e etilideno. (RAMBERG, 2003, p. 45).

Figura 51 – Ilustrações de van't Hoff no artigo de 1874. (HOFF, 1874, p. pl. VII).

Figura 52 – James Clerk Maxwell. Disponível em www.wikipedia.com.br em 10 de janeiro de 2010.

Figura 53 – Tabela de Richter de massas de ácidos e de bases que se equivalem. (PARTINGTON, 1962, p. 679).

Figura 54 – Gráfico de padrão das forças de um átomo de Boscovich. (WILLIAMS, 2007, p. 785).

Figura 55 – Aparelhagem de anéis de fumaça de Tait. Tait, 1867 citado por EPPLE, 1998, p.320.

Figura 56 – Pesos atômicos ou equivalentes publicados pelos químicos contemporâneos de Dalton e pela IUPAC, em 1971. (ROCKE, 1984, p. 82).

Figura 57 – Benjamin Collins Brodie. (BROCK, 1967, p. II).

Figura 58 – Alexander William Williamson. Disponível em www.britannica.com em 04 de janeiro de 2009.

Figura 59 – Charles Adolphe Würtz. Disponível em www.wikipedia.com.br em 04 de janeiro de 2010.

Figura 60 – Marcellin Berthelot. Pintado por Philippe-Auguste-Cattelain. Disponível em www.britannica.com em 04 de janeiro de 2010.

Figura 61 – Ludwig Eduard Boltzmann. Disponível em www.images.google.com em 08 de janeiro de 2010.

Figura 62 – Friedrich Wilhelm Ostwald. Disponível em www.wikipedia.com.br em 08 de janeiro de 2010.