

Bernard Vidal

História da Química

Título original: *Histoire de la Chimie*
© PUF, Presses Universitaires de France
Tradução de António Filipe Marques
Capa de Edições 70 e Jorge Machado Dias

Todos os direitos reservados para a língua portuguesa
por Edições 70, Lda., Lisboa — PORTUGAL

EDIÇÕES 70, Lda., Av. Duque de Ávila, 69 r/c Esq. — 1000 LISBOA
Telef. 57 83 65 / 55 68 98 / 57 20 01
Telegramas: SETENTA
Telex: 64489 TEXTOS P

Delegação do Norte: Rua da Fábrica, 38-2.º, sala 25 — 4000 PORTO
Telef. 38 22 67

Distribuidor no Brasil: LIVRARIA MARTINS FONTES
Rua Conselheiro Ramalho, 330/340 — São Paulo

Esta obra está protegida pela Lei. Não pode ser reproduzida,
no todo ou em parte, qualquer que seja o modo utilizado,
incluindo fotocópia e xerocópia, sem prévia autorização do Editor.
Qualquer transgressão à Lei dos Direitos de Autor, será passível
de procedimento judicial



ÍNDICE

CAPÍTULO I — <i>Os conhecimentos da matéria na Pré-História e na Antiguidade</i>	
I. As tradições da química prática	9
II. As concepções teóricas dos filósofos gregos	13
CAPÍTULO II — <i>A alquimia: uma filosofia química experimental</i>	
I. Origens da alquimia ocidental	19
II. As características da alquimia e da busca alquímica	21
III. A constituição da matéria na alquimia	22
IV. A experimentação alquímica	26
V. Passado e futuro da alquimia	28
CAPÍTULO III — <i>Do Renascimento ao séc. XVII: aparecimento da química</i>	
I. A nova experimentação química	31
II. Renovamento da teoria atômica e do corpuscularismo	35
CAPÍTULO IV — <i>As primeiras teorias científicas da química no séc. XVIII: o flogístico e a teoria da oxidação</i>	
I. A teoria do flogístico	39
II. A química dos gases, prelúdio da teoria antiflogística de Lavoisier	41
III. Para uma nova química	44
IV. A química aplicada	48
CAPÍTULO V — <i>Relação entre o atomismo e os equivalentes no séc. XIX</i>	
I. A teoria atômica de Dalton	51
II. Átomos e moléculas; as leis volúmicas	53
III. O método dos equivalentes ou método dos números proporcionais	54
IV. Retorno ao atomismo	56
V. Oposição ao atomismo no séc. XIX	58

CAPÍTULO VI — <i>Emergência da química orgânica</i>	
I. Atrasos no desenvolvimento da química orgânica	61
II. Dos radicais à noção da valência	62
III. A representação da molécula orgânica	66
IV. A química orgânica prática	70
CAPÍTULO VII — <i>Estruturação da química mineral e nascimento da química-física: o problema da reactividade</i>	
I. A classificação dos elementos: estruturação da química mineral	73
II. Nascimento da química-física	77
III. A indústria química inorgânica	84
CAPÍTULO VIII — <i>A ligação química no séc. XX</i>	
I. A estrutura física da matéria	88
II. Os modelos de ligação	89
CAPÍTULO IX — <i>Alguns aspectos da química contemporânea</i>	
I. As novas técnicas de estudo	97
II. Os materiais e produtos novos	98
III. A química em questão	99
IV. Conclusão	100
BIBLIOGRAFIA SUMÁRIA	103

OS CONHECIMENTOS DA MATÉRIA NA PRÉ-HISTÓRIA E NA ANTIGUIDADE

A química é hoje uma ciência experimental. Enquanto ciência, ela estrutura, através de teorias, os nossos conhecimentos da Natureza. Reagrupa a multiplicidade das observações e das experiências respeitantes às transformações da matéria em conjuntos cujos elementos são unidos por meio de leis, por meio de relações de tipo explicativo. As teorias orientam as investigações para novas descobertas. A química aproxima-se também de uma técnica pelo seu carácter experimental. É por isso que o seu objectivo consiste em dominar a Natureza, em modificá-la. Para isso, analisa e sintetiza corpos; por um lado, aqueles que a própria natureza produz, por outro, aqueles que as leis da Natureza tornam possíveis. Aspecto prático e aspecto teórico mais não fazem que caminhar lado a lado. Não só ombreiam um como outro. Nem sempre foi assim. Na antiguidade, a tradição técnica e a tradição intelectual teórica encontravam-se profundamente dissociadas. Ao artífice as manipulações práticas, ao filósofo a especulação intelectual.

I — As tradições da química prática

Quanto mais se procura recuar no passado do Homem, mais dispersas e imprecisas são as informações de que dispomos. É esse o domínio da arqueologia. Graças aos métodos de investigação desenvolvidos e aplicados por esta ciência foi possível encontrar e estudar certos documentos de química técnica. Podemos agrupá-los em torno de três pólos principais. Por um lado, a utilização do fogo enquanto tal, por outro, a metalurgia e, finalmente, as preparações de química doméstica.

1. O fogo e a sua utilização — O domínio do fogo representa sem dúvida uma das mais antigas descobertas químicas e aquela que mais profundamente revolucionou a vida do homem. Já no Paleolítico, há cerca de 400 000 anos, o homem conservava lareiras em alguns dos seus habitáculos na Europa e na Ásia. O fogo era fonte de luz e de calor. Constituía igualmente uma arma e uma fonte de energia para a transformação dos materiais, sobretudo dos alimentos. Desde o início do Paleolítico superior que o homem transformava o ocre amarelo em ocre vermelho por aquecimento. No Neolítico, o fogo foi utilizado para cozer a argila destinada ao fabrico de cerâmica. Mais tarde, graças aos conhecimentos que terão sido adquiridos pelo artífice na prática da combustão e da construção dos fornos, irá permitir a metalurgia.

Na história da química, o fogo ocupou sempre um lugar particular. É pois útil definir aqui em que consiste ele exactamente. O fogo é a manifestação tangível de uma reacção química. Há reacção de oxidação (combustão) entre o oxigénio do ar e o material que se utiliza. Uma parte da energia contida nas moléculas constitutivas da matéria que arde aparece sob a forma de calor. Os produtos da reacção gasosos e quentes, menos densos que o ar circundante, têm tendência a elevar-se. Certas moléculas, fracções de moléculas ou átomos, podem momentaneamente conter energias superiores às dos seus estados estáveis, energias essas que são eventualmente dissipadas sob a forma de luz.

2. A metalurgia — A utilização e o trabalho técnico de um metal não são, em si mesmos, actos químicos. O acto de química metalúrgica começa com a transformação de um mineral em metal quando esse metal não está contido no estado natural no mineral, mas sob forma de composto químico (por exemplo, carbonato de cobre, óxido de ferro, etc.). Este acto de química começa também com o fabrico de ligas metálicas.

O cobre no estado natural é conhecido como um dos principais metais utilizados 4 ou 5000 anos a.C., talvez mesmo mais cedo nas regiões do Médio Oriente. A sua obtenção a partir da malaquite (CuCO_3 , Cu OH_2), por redução em fogo de carvão vegetal, observa-se no Médio Oriente cerca de 4000 a.C.

É certamente com a obtenção do bronze (3000 a.C.), liga entre o cobre (90%) e o estanho (10%), que começa o primeiro período verdadeiro da metalurgia química. Há síntese de um corpo que a natureza não produz. O estanho encontra-se sob a forma de óxido: a cassiterite (SnO_2). Foi necessário

misturar, fazer reagir, este mineral com mineral de cobre para obter o bronze cujas qualidades mecânicas são muito diferentes das do cobre. É mais duro e mais fundível do que o cobre sozinho e presta-se bastante bem à moldagem, permitindo por isso o fabrico de numerosos objectos. A sua utilização foi tão importante e marcou de tal modo as civilizações que com ele contactaram que se deu a esta época o nome de «idade do bronze». A metalurgia do bronze espalhou-se rapidamente, a partir do Médio Oriente, em Creta, na Grécia e à volta do Mediterrâneo. A «idade do bronze» prolongou-se na Europa até perto do 1.º milénio a.C. Foi depois, mais ou menos rapidamente conforme as regiões, mas sempre a partir dos focos de cultura do Médio Oriente, suplantada pelo ferro.

A metalurgia do ferro é uma arte difícil, donde a utilização tardia deste metal: por volta de meados do 2.º milénio a.C. no Médio Oriente, embora tenha sido conhecido mais cedo. O ferro era obtido a partir dos seus minerais de óxido. A redução efectuava-se por meio de carvão vegetal. O redutor age pelo seu monóxido (CO), que é um gás e se transforma em dióxido (CO_2), libertando assim o ferro da sua combinação com o oxigénio. O monóxido de carbono (CO), no entanto, não reduz todos os óxidos metálicos presentes enquanto impurezas. A temperatura de 1535°C , a que o ferro entra em fusão, não era alcançada. Formava-se portanto uma massa de metal e de escórias. O ferreiro procedia a ciclos de reaquecimento e de trabalho a martelo para expulsar as impurezas. Este processo, aumentando também a proporção de carbono na camada superficial, aumentava-lhe a dureza. Aliado à têmpera (1000 a.C.) permitiu a obtenção de armas superiores às que eram feitas em bronze, ao preço todavia, de uma optimização delicada das condições de trabalho.

O latão, liga de cobre e de zinco, foi conhecido antes do 1.º milénio a.C. Obtinha-se pela redução da calamina (silicato de zinco) misturada com cobre em fusão. O zinco não foi, com efeito, isolado como metal livre senão no séc. XVI. Os romanos utilizavam o latão para cunhar certas moedas.

A prata, que se encontra por vezes no estado puro ou em liga com o ouro (electrum), foi sobretudo produzida (desde 2500 a.C., em Le Pont) a partir da galena (PbS) na qual acompanha, por vezes, uma fraca quantidade de chumbo. A redução do mineral, em prata e chumbo, é fácil através de fogo de carvão vegetal. Oxidava-se em seguida, ao ar, o chumbo fundido, em litargírio (PbO) que se absorvia sobre cinzas. A prata menos oxidável permanecia no estado metálico.

Se bem que o ouro tenha sido conhecido cinco mil anos ou mais a.C., certamente antes do cobre, não foi objecto de manipulações químicas na Pré-História ou na Antiguidade. Encontramo-lo, com efeito, no estado natural e a sua grande inalterabilidade impedia a fácil preparação de derivados seus.

3. A química doméstica — A tinturaria é uma indústria muito antiga. Não é possível fixar-lhe as origens. Utilizavam-se, na Antiguidade sucos vegetais tirados da garança, do indigueiro, do pastel, por exemplo, para tingir as roupas. A cor púrpura era, entre os Romanos, preparada a partir de um molusco (múrice). Os corantes minerais foram objecto de uma larga utilização como produtos de beleza. A cerusa (carbonato de chumbo) aclarava, pela sua cor branca, a pele das Romanas. O cinábrio (sulfureto de mercúrio) entrava na composição do vermelho para o rosto das Atenenses. As mulheres das regiões do Nilo recorriam à malaquite para pintar o rosto. O minio (Pb_3O_4), utilizado como pintura, servia aos Gregos para betumar os seus navios a fim de proteger a madeira de que eram feitos.

As mais antigas bebidas alcoólicas conhecidas são: a cerveja, obtida por fermentação a partir de cereais, e o vinho, por fermentação alcoólica do açúcar contido no sumo das uvas. No solar de Ulisses, o vinho estava arrumado entre os tesouros e guardado de noite e de dia por uma intendente. Obtinha-se também o vinagre por fermentação acética do vinho.

A conservação das peles por curtume com a ajuda de substâncias vegetais (cascas de carvalho ricas em ácido tânico) pode ser considerada como uma aquisição dos homens da Pré-História. A mumificação dos cadáveres era uma técnica muito perfeita que conservou até aos nossos dias os despojos dos grandes do Egipto. A etapa principal consistia num banho prolongado do cadáver, ao qual tinham sido extraídas as vísceras, o cérebro..., em salmoura durante várias semanas. O corpo era depois impregnado de aromas, de resinas, e envolto em ligaduras.

A preparação dos medicamentos era, no Egipto, uma actividade muito desenvolvida que permaneceu, todavia, próxima da magia e cuja eficácia não está demonstrada.

Os Egípcios conheciam o gesso ($2CaSO_4 \cdot H_2O$), obtido por aquecimento do gipso, ou pedra de gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), alguns sais de cobre, o carbonato de sódio, que existe no estado natural no Egipto, e a potassa. Este último corpo era preparado a partir de cinzas de madeira. Muito cedo os Egípcios souberam fabricar vidro. A origem deste material parece ter estado

nos esmaltes que cobriam as peças de barro para as tornar impermeáveis e para as decorar. Por volta do séc. XIV a.C., esta indústria estava muito desenvolvida, preparando o seu produto a partir de carbonato de sódio e de quartzo, colorindo-o com a ajuda de óxidos metálicos. Na época romana, o vidro egípcio era exportado para todas as regiões do império. Só perto do séc. I d.C. se espalharam na Europa as técnicas de preparação do vidro. Citemos ainda o nitrato de potássio (salitre) e o enxofre, cujos produtos gasosos de combustão são utilizados pelos heróis de Homero na desinfecção dos locais, tal como acontece depois do massacre dos pretendentes, por Ulisses: «... Ela trouxe o fogo e o enxofre, e Ulisses purificou cuidadosamente a sala, o resto da casa e o pátio».

II — As concepções teóricas dos filósofos gregos

Os conhecimentos anteriores eram o fruto do empirismo e tinham um fim prático. Contrariamente aos seus predecessores, os Gregos, desejosos de conhecimento puro, e para quem a actividade técnica e o trabalho manual são desvalorizados em relação aos exercícios do espírito, irão produzir grandes conjuntos teóricos fundados na razão. Haverá dissociação total entre o trabalho quotidiano do artífice, mesmo as simples realidades tangíveis, e as preocupações intelectuais dos filósofos gregos. As teorias que eles elaboraram estão, não obstante, na origem das nossas concepções científicas contemporâneas. O desenvolvimento da química, sobretudo apresentar-se-lhes-á ligado. Entre elas, podemos distinguir dois conjuntos diferentes: as «teorias dos elementos» e a «teoria atómica».

As teorias dos elementos propõem geralmente, embora tal não seja exacto para Platão, uma estrutura contínua da matéria, e divisível até ao infinito. A teoria atómica considera, pelo contrário, que a matéria não é divisível até ao infinito. Existiria uma partícula indivisível: o átomo, espécie de tijolo de base da natureza. A própria palavra atómica significa: que não pode ser dividido.

1. As teorias dos elementos — Tales, filósofo grego de Mileto, na Jónia (Ásia Menor), foi, no séc. VII a.C., um dos primeiros a pensar que o homem pode compreender o universo com o auxílio da sua única razão, sem divinizar as forças da natureza. Supôs que a água é o princípio do mundo, o material de base. O carácter amorfo deste líquido permitia crer que podia dar lugar a todas as qualidades e a todas as proprieda-

des das coisas da natureza. Era um primeiro «elemento». Anaximandro (cerca de 610-545 a.C.) propõe um princípio indefinido, indeterminado, amorfo em todos os planos: o *apeiron*. Anaxímenes (maturidade por volta de 540 a.C.) escolheu o ar como elemento de base. Heráclito de Éfeso (nascido por volta de 540 a.C.), sensível sobretudo à mobilidade e ao devir, vê no fogo o elemento primordial. A chama pode tomar todas as formas. Ela representa a imagem da diversidade da natureza. A matéria, em Parménides (540-450 a.C.), é mais abstracta: a unicidade que está oculta no diverso aparente do mundo é a única realidade. O universo, sendo Uno, é o Ser. Sendo ser a sua única característica, ele está para além da mudança. Tudo nele é pois idêntico. Ele é assim contínuo, homogêneo, imóvel e de simetria esférica. Os nossos sentidos são imperfeitos e dão-nos uma imagem falsa da realidade. Tornando-se a matéria abstracta e totalmente definida no âmbito do Uno, o problema da sua estrutura não se põe. Só então as descrições que implicam vários princípios poderão evoluir de maneira fecunda.

Empédocles (cerca de 485-425 a.C.) admite a pluralidade no princípio do Ser. O fogo, o ar, a água e a terra serão associados em proporções variáveis sob a influência de uma força de atracção, o amor, e de uma força de repulsão, o ódio. Quando domina o amor, todos os elementos estão unidos e o mundo adquire uma simetria esférica análoga à do Universo de Parménides. Quando domina o ódio, há dissociação. Neste sentido, um pluralismo mais radical ainda será professado por Anaxágoras (480-428 a.C.), que admite um número quase infinito de corpos de base.

As teorias dos elementos apresentaram as suas formas mais elaboradas nas obras de Platão e Aristóteles. A inspiração de Platão (427-374 a.C.) filia-se em parte na Escola pita-

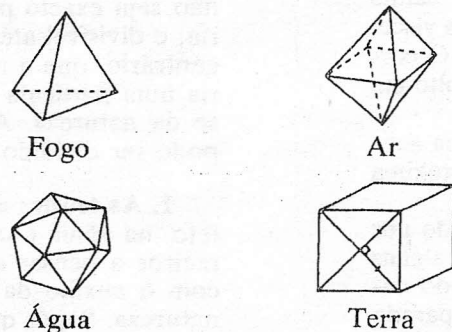


Fig. 1. — A estrutura dos elementos segundo Platão

górica. As coisas do nosso mundo são de algum modo sombras, o reflexo de um mundo perfeito em que as Ideias são seres metafísicos que constituem o real. Os quatro elementos: fogo, ar, água, terra, se bem que geradores da matéria, não constituem os princípios primeiros dos corpos. São os números que representam a chave das transformações. Eles são não apenas o modelo da matéria, regulando e ordenando tudo, mas eles próprios são também matéria física. Platão irá conceber a matéria como uma forma geométrica, um volume. Os elementos serão pois, necessariamente, volumes, isto é, espaços limitados por superfícies. Ora, qualquer superfície se pode reduzir a triângulos de base. Platão, porque estes lhe parecem obedecer a uma estética matemática, escolhe dois triângulos: o triângulo rectângulo isósceles e o triângulo equilátero. Com este último, Platão forma três poliedros regulares: tetraedro, octaedro e icosaedro, que contêm, respectivamente, 4, 8 e 20 triângulos de base. Com o triângulo rectângulo isósceles forma um cubo. Ora, o fogo é o mais leve, o mais móvel dos elementos. Corresponde portanto ao tetraedro que, tendo apenas quatro triângulos constitutivos, é o mais pequeno dos poliedros, logo o mais leve. Se o fogo destrói tudo, isso deve-se às arestas agudas da sua figura. Platão pensa que o cubo é o poliedro mais estável. Esta figura representa, pois, a terra e a sua massividade. De acordo com critérios semelhantes, o octaedro corresponderá ao ar e o icosaedro à água.

Os elementos podem sofrer uma dissociação nos seus triângulos de base. Estes últimos recombina-se então eventualmente segundo uma outra figura. Por exemplo:

1 Ar → 2 Fogo
(8 triângulos equiláteros) (2 × 4 triângulos equiláteros)

Aristóteles (384-322 a.C.) considera um universo mais tangível que o de Platão, em que a matéria é irreal. Entregasse a múltiplas e minuciosas observações, sobretudo no domínio das ciências naturais.

Para que as modificações da matéria, a realização das potencialidades dos seres físicos se efectuem, é necessário que exista como fundamento destes seres um mesmo substrato. Tal substrato deve poder adaptar-se a todas as diversidades. É, pois, uma matéria-prima amorfa em todas as extensões da palavra e que pode portanto assumir todas as «formas» possíveis. O substrato torna-se matéria sensível porque a ele se juntam propriedades e qualidades que irão ser a sua «forma». Estas qualidades são em número de quatro: quente, frio, seco

e húmido, e dispõem-se por pares contrários: quente-seco, quente-húmido, frio-húmido, frio-seco. O primeiro destes pares corresponde ao elemento fogo, o segundo ao ar, o terceiro à água e o quarto à terra.

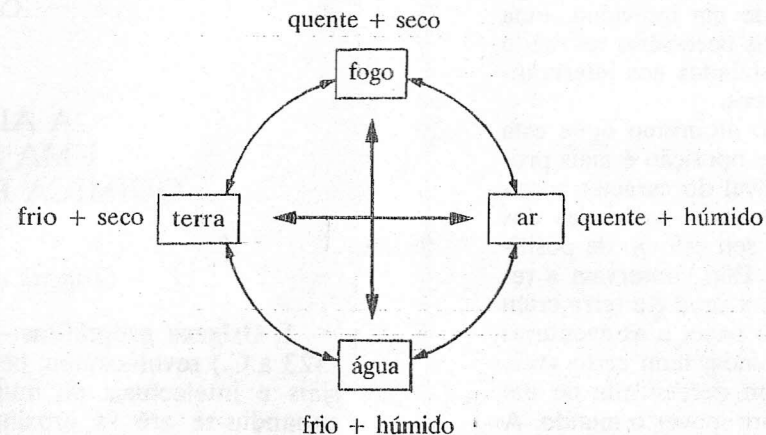


Fig. 2 — Transformação dos elementos segundo Aristóteles. O processo pode ser cíclico (muda uma só qualidade), ou em cruz (mudam as duas qualidades)

Aristóteles pensa, tal como Platão, que os elementos se podem transformar uns nos outros. Para tal é necessário, no âmbito da sua teoria, mudar uma das qualidades do par na sua contrária. As duas qualidades podem também mudar ao mesmo tempo, mas o processo é então mais difícil.

Aristóteles considera que a cada elemento corresponde um lugar para o qual ele tende naturalmente. O fogo encontra-se no «limite», o que quer dizer que sobe. O elemento terra tende para o «centro»: desce. Trata-se de uma tentativa para interpretar o pesado e o leve, através de uma referência, que é uma propriedade intrínseca, à matéria. A «gravidade», a «atração universal» só serão descobertos e estudados bem mais tarde, no séc. XVII, por Newton.

A mudança e o movimento observam-se na natureza porque existe um Motor primordial perfeito. Sendo perfeito, ele é aquilo de que tudo tenta aproximar-se. É esta profunda aspiração das coisas para Ele que as anima e as faz evoluir, as faz mudar de «forma».

As teorias dos elementos nas suas concepções mais elaboradas, tal como as conceberam Platão e Aristóteles, com possibilidades de transmutação de um elemento noutra, deram grandes esperanças aos pensadores da Idade Média, em que será viva a febre da experimentação. Pode-se dizer que Aristóteles, nomeadamente, está parcialmente na origem dos esforços posteriores dos alquimistas. As noções elementais irão encontrar um terreno tão favorável que o atomismo, cuja teoria vamos examinar, irá ser completamente abandonado na época medieval.

2. A teoria atômica — Para Leucipo, nascido por volta de 480 a.C., definir a matéria, a existência, isto é, o Ser, implica também definir o não-Ser, o que não é nada: o vazio completo. A matéria e o vazio devem, pois, intervir ambos ao próprio nível da constituição do mundo. Segue-se que a matéria não é uniformemente cheia. Nem homogênea, nem contínua, esta pode ser dividida nos seus cheios e no seu vazio. A estas partes de cheio, os Gregos chamam-lhe-ão «átomos»: aquilo que não se pode dividir. Cada átomo é assim um universo fechado, completo, que se assemelha ao universo global de Parménides. Estas ideias foram desenvolvidas sobretudo por Demócrito (460-370 a.C.), aluno de Leucipo. Demócrito pensa que nada permite atribuir uma forma única aos átomos. A imensa diversidade das geometrias que isso implica, aliada às múltiplas maneiras como os átomos se podem associar mecanicamente pelas suas asperezas, permite explicar a formação de tudo o que existe.

É, no entanto, ao poeta romano Lucrécio (98-55 a.C.) que se deve a explicação mais completa sobre o atomismo da Antiguidade. Na sua obra *Da natureza*, ele descreve as concepções do filósofo grego Epicuro (341-270 a.C.). No universo existiria um «alto» e um «baixo» absolutos. Os átomos, transportados pelo seu próprio «peso», caem no vazio imenso, como gotas de chuva. Um declínio imperceptível, devido ao acaso, permite-lhes encontrarem-se, misturarem-se, graças às suas asperezas, aos seus ganchos, produzir agregados, isto é, matéria.

Os corpos duros devem a sua coesão a átomos muito recurvados intimamente entrelaçados. Os líquidos são formados por corpúsculos lisos e redondos que não podem manter-se unidos e deslizam facilmente de um filtro porque os seus átomos são de maior tamanho. Lucrécio poderá assim interpretar de modo mecânico pelo atomismo todos os fenómenos da natureza: gosto, cor, visão, sonhos e até centauros ou fantasmas!

3. **Devir das teorias gregas sobre a matéria** — Epicuro não propõe a sua teoria atômica com o objectivo essencial de produzir um sistema explicativo do Universo. Ele procura libertar o homem das suas angústias. Com efeito, o homem tem medo da morte, do além, do castigo dos deuses. Ora, a sua alma, composta por átomos muito subtis, dissocia-se, como o seu corpo, quando ele morre. Nada resta de um indivíduo, uma vez que ele é apenas matéria. Não é pois necessário ter medo de um castigo, posto que os deuses, instalados nos intermundos, não se ocupam das coisas dos homens.

O materialismo que está na base do atomismo opõe esta teoria à dos elementos. Uma semelhante oposição é mais profunda que a oposição evidenciada ao nível do carácter contínuo ou descontínuo da matéria. Na verdade, as teorias dos elementos não terminam totalmente no seu esforço de positividade e de racionalização da natureza. Elas conservam a recordação do tempo em que o fogo, o ar, a água e a terra eram potências divinas cuja mitologia conta o papel e as aventuras no universo. Os elementos participam ainda, num certo grau, do grande sopro divino. Aristóteles tem necessidade de um Motor imóvel, imagem da divindade, para mover o mundo. A ideia de Deus impregna toda a obra de Platão. Foi Deus que harmonizou matematicamente os elementos. Concebe-se então que, na Antiguidade e na Idade Média, épocas em que o homem tinha o seu espírito muito preocupado com a salvação, com a divindade, a teoria atômica, dado o seu carácter materialista, tinha tido pouco ou nenhum sucesso. As teorias dos elementos correspondiam melhor à mentalidade dos indivíduos. Será necessário esperar pela Renascença e pelo séc. XVII para que o homem, voltando-se para si mesmo com a corrente humanista, comece a introduzir na química as concepções atômicas. A química aparecerá assim depois tanto mais científica quanto mais se separar das noções elementais para integrar em si, como sistema explicativo, o atomismo. Todo o desenvolvimento do pensamento químico até aos nossos dias dependerá pois das influências respectivas dos dois sistemas teóricos concebidos pelos filósofos gregos. Cada um deles será alternadamente retomado, abandonado, enriquecido, ou mesmo aliado do outro, numa tentativa de síntese.

A ALQUIMIA: UMA FILOSOFIA QUÍMICA EXPERIMENTAL

I — Origens da alquimia ocidental

1. **Origens geográficas** — Alexandre da Macedónia (356-323 a.C.) revolucionou, pelas suas conquistas, os dados materiais e intelectuais do mundo antigo. Dominou o Egipto e expandiu-se até às proximidades do subcontinente indiano. Alexandria, opulenta cidade comercial, fundada a noroeste do Nilo pelo conquistador, atrai, após a morte deste, filósofos e investigadores. Os Ptolomeus chegaram ao poder no Egipto e encorajaram aí a ciência. A cultura grega pôde impregnar-se da longa tradição sacerdotal do velho império egípcio. Deste encontro nasceu, após uma gestação obscura, a alquimia. Esta observa-se em Alexandria sob uma forma definida entre o séc. III e o séc. V d.C. Pela tradição sacerdotal, e se a limitarmos ao modo de pensamento mágico-místico universal, ela remonta às próprias fontes do pensamento do homem. Sob este aspecto, desenvolveu-se largamente também em outras civilizações (Índias, China). Mas os Gregos, nomeadamente Aristóteles, ao transmitirem-lhe parte das suas concepções sobre a estrutura da matéria, deram à alquimia alexandrina um carácter específico, e semearam-na de germes que lhe permitiram evoluir mais tarde, passando pela alquimia ocidental, para um pensamento químico. Inversamente, do ponto de vista da Tradição, Alexandria marca uma ruptura e o princípio de uma degenerescência.

O povo árabe, quando dominou as regiões do sul do Mediterrâneo e do Médio Oriente, recolheu o saber da alquimia. O pensamento árabe infiltrou-se lentamente desde cerca do séc. X no Ocidente cristão, pela Espanha entre outros, e em seguida pela ocasião das cruzadas, por volta dos sécs. XI e XII.

Só consideraremos a forma que a alquimia adquiriu nos países da Europa. É, com efeito, aquela que participou na evolução das mentalidades, na corrente de pensamento que conduziu depois à civilização técnica e científica actual. Evocaremos, no que vamos expor a seguir, as características gerais da alquimia, mais do que um estudo pormenorizado das formas que pôde tomar neste ou naquele autor, ou nas diferentes épocas.

2. Fontes intelectuais — Citámos já, para definirmos as origens geográficas da alquimia, algumas das suas componentes intelectuais. Completaremos sublinhando que a alquimia é feita à imagem da cidade comercial, diversa e cosmopolita, que lhe deu origem. Ela canaliza numerosas influências. Ela alia a filosofia grega aos conhecimentos práticos e místicos dos Egípcios. Ela mistura também artes ocultas do Médio Oriente, magia, astrologia, adivinhação e misticismo cristão ou judaico. Este último exerceu, sem dúvida, muito cedo a sua influência porque a dinastia do Ptolomeus tinha atraído os judeus e protegido-os. Prosperaram em Alexandria, e muitos até se helenizaram totalmente.

Os alquimistas inspiraram-se em todas as grandes tendências da filosofia grega. Entretanto, se nos colocarmos no plano de um estudo da matéria, que aqui nos interessa particularmente, lembraremos o que sublinhámos no capítulo anterior: a teoria atômica, pela sua abordagem materialista, não se propagará no Ocidente cristão. Os adeptos retirarão das ideias sobre a estrutura da matéria professadas na Antiguidade aquelas que recorriam a transmutações entre os quatro elementos, em particular, na forma ensinada por Aristóteles. Isto ser-lhes-á tanto mais fácil quanto a Tradição veicula igualmente crenças na transmutação.

O alquimista contentar-se-á em ver no deus Hermes Trimegisto (o três vezes grande) aquele que deu o Conhecimento aos homens. Isto é, a totalidade das artes, a astrologia, a escrita, as técnicas, como por exemplo a metalurgia, até à linguagem. Uma abundante literatura será publicada com o seu nome. Ora, Hermes é a forma helenizada do deus Toth dos Egípcios. Por aqui se vê as origens muito antigas de certos aspectos da alquimia.

Uma das correntes da alquimia, uma corrente mística, tem a sua origem na aspiração eterna dos indivíduos à garantia da sua salvação. Alguns tentam atingir o conhecimento perfeito do universo e da divindade por iluminação. Eles pensam poder inserir-se na luta cósmica que se trava entre o Bem e o Mal. Ajudam a natureza a aperfeiçoar-se. Nesta alquimia de

carácter místico, as manipulações implicam o manipulador e a sua alma, tanto como, talvez até mais do que a matéria empregada nas operações. Esta corrente é uma das mais antigas da alquimia. Continuará mesmo a existir depois do aparecimento da química.

II — As características da alquimia e da busca alquímica

As possibilidades de transmutação afirmadas pelas teorias dos elementos, levaram uma multidão de homens crédulos a tentar enriquecer transmutando metais vis em ouro puro. Os charlatães também foram numerosos, como se compreende. Ao lado destes adeptos de motivações duvidosas, houve certamente também investigadores que agiam nas suas tentativas de transmutação para realizarem na prática o que os filósofos tinham previsto na teoria. Alguns deles fizeram progredir os conhecimentos técnicos.

A alquimia é, com efeito, uma técnica que visa à transformação da matéria. Esta técnica baseia-se em teorias relativas à estrutura da matéria, quer se trate da matéria inerte ou da matéria viva. Não se distinguia, aliás, entre estas duas ordens, na Idade Média. Os alquimistas irão desenvolver numerosos processos, uns ligados à metalurgia (fusão, ligas), outros à purificação, como a destilação, a sublimação, a calcinação, a dissolução, a filtração, a cristalização, o «banho-maria» (inventando — diz-se — por Maria a Judia) que encontramos já no período alexandrino. O alquimista, para transformar a matéria, opera frequentemente por meio de uma química brutal (fusão, calcinação) que lhe retira qualquer possibilidade de estudo dos compostos frágeis tais como os que se agrupam hoje sob a designação de «orgânicos». A sua química será sobretudo uma química «mineral». Estas técnicas químicas são aproveitadas para a investigação da pedra filosofal, sólido misterioso, intermediário que permite efectuar a transmutação dos metais. Ela intervinha também na fabricação do Elixir da longa vida, da Panaceia, remédio de propriedades miraculosas.

Tendo o Conhecimento sido dado aos homens pelo deus Hermes, a alquimia possuirá as características de uma arte sagrada. É uma revelação. O saber foi comunicado de uma forma perfeita, acabada, nada lhe pode ser acrescentado, nada lhe pode ser retirado. Por esta razão, as teorias de base irão variar pouco no decurso dos séculos. O alquimista não tem, aliás, perante a matéria, a atitude do investigador de hoje que quer descobrir algo de novo. Ele procura achar um velho

segredo: a mensagem que Hermes transmitiu aos homens. O Conhecimento é um pouco como o tesouro escondido no fundo de uma caverna que é necessário descobrir. A origem divina da alquimia faz com que a investigação proceda de uma liturgia e não de um método científico. O alquimista não manipula; ele oficia; entrega-se a uma técnica espiritual.

A alquimia foi uma mística. O vocabulário utilizado tinha por vezes um sentido alegórico. Durante a realização da sua «Obra», o alquimista teria ensaiado menos transmutar metais que transformar a sua alma, purificar os seus instintos, progredir no caminho do Bem. A matéria-prima da manipulação não é então aquela que reage nas retortas, mas o indivíduo que age sobre si próprio. O acto alquímico tece entre a matéria da reacção e o indivíduo subtis relações de similitude. O homem espera transformar-se como pensa transmutar a matéria, passando de algo de vil a algo de nobre. É de algum modo participando no aperfeiçoamento da matéria, na salvação desta, que ele assegura a sua própria salvação.

Admite-se que o alquimista tenha tentado rodear-se de segredo. As suas tentativas de transmutação não deixavam de atrair perigosamente a atenção dos poderosos. Querer transformar o que fora feito por Deus tornava-o passível, em certas épocas, da acusação de bruxaria. Alguns pensavam igualmente que o Conhecimento devia ser reservado para aqueles que são dignos dele. Todas estas razões fizeram da alquimia uma prática secreta, que utilizava uma linguagem esotérica.

No fim da Idade Média e no séc. XVI, a alquimia deu origem à «Arte real», visão global do homem e do cosmos, glorificação do aspecto místico da alquimia. Ao agir sobre a matéria, sobre o ser humano e a sua alma, por intermédio da experiência alquímica, tornava-se possível manipular o universo inteiro, modelá-lo, imprimir-lhe a sua própria marca, regenerá-lo também, como o faria na alquimia.

III — A constituição da matéria na alquimia

As teorias da matéria não podem, rigorosamente, ser isoladas do conjunto das concepções gerais da alquimia. Essas teorias, quer se trate da teoria dos elementos ou da teoria dos princípios, têm uma ambição mais vasta do que dar conta apenas da estrutura da matéria. Compreendê-lo-emos melhor se sublinharmos, por um lado, que os planetas tinham uma influência sobre a constituição da matéria e, por outro, que nada no universo é totalmente inanimado.

1. A teoria dos elementos — Aristóteles supusera a existência de um abstracto universal comum a toda a matéria. Esse abstracto material indiferenciado estava na origem dos quatro elementos enquanto suporte dos pares de propriedades contrárias. Sendo todas as coisas construídas a partir de um mesmo material de base, de uma mesma substância, o alquimista podia pensar que os desaparecimentos, as transformações que se observam não são mais do que mudanças de propriedades; digamos de «forma». A matéria, apesar das aparências, é sempre a mesma. O estado de partida e o estado de chegada de uma experiência podem ser simbolizados pela imagem da serpente Ouroboros que morde a própria cauda: origem e fim do corpo confundem-se. Os alquimistas gostavam assim de lembrar a unicidade da matéria. Colocando a tónica no abstracto, eles reduziam-na a uma espécie de acessório. De acordo com esta visão do cosmos o manipulador, na experiência alquímica, não pode ter a pretensão de criar o que quer que seja. Ele procede a uma espécie de modificação superficial tentando mudar a «forma» revestida pelo abstracto indiferenciado de base. Tenta então reduzir o objecto da sua experiência a esse abstracto comum para, a partir dele, talhar a nova «forma» por ele desejada. Precisemos que por «forma» entendemos as qualidades ou propriedades da matéria. Citemos como exemplo a transmutação do chumbo em ouro. Cada um destes dois metais tem características particulares. Um é cinzento, o outro amarelo. Têm densidades diferentes, maleabilidades diferentes, etc. Toda a arte do manipulador consistirá em apagar as características do chumbo, as qualidades que fazem a sua identidade, para as substituir, após ter passado a etapa do indiferenciado, pelas do ouro. O manipulador era muitas vezes pouco exigente. Deixava-se facilmente induzir em erro pelo simples aspecto corado ou por uma aparência ponderal.

2. A teoria dos princípios — Os alquimistas distinguiram dois «princípios»: o enxofre e o mercúrio. Deve ficar claro que não se tratava apenas das espécies químicas correspondentes. Estas não passavam de formas inferiores, degeneradas, dos princípios. Há que ver nos princípios qualidades da matéria. Eles simbolizam propriedades antagónicas que podemos reduzir a um simples dualismo sexual por vezes bastante primitivo. Nesta ordem de ideias, o enxofre correspondia ao princípio masculino, ao que é activo, quente, fixo, duro. O mercúrio correspondia ao que é feminino, passivo, frio, volátil, maleável. A eficácia de um reactivo no seu ata-

que a um metal provinha das suas propriedades activas, isto é, do enxofre que ele continha. O metal que sofria a acção do reactivo e se transformava, se alterava, continha portanto o princípio do mercúrio. Mais precisamente, o mercúrio, cujo metal do mesmo nome é líquido à temperatura ambiente, representava a propriedade metal porque os metais podem fundir e tomar o seu aspecto. O enxofre representava a propriedade dos corpos que, como a espécie química correspondente, podem arder.

Paracelso (1493-1541), personagem um tanto iluminado, popularizou no fim da Idade Média um terceiro princípio, utilizado antes dele, é certo, mas de modo menos amplo. Trata-se do sal ou arsénico. O sal tem por função essencial unir entre si o enxofre e o mercúrio, assegurar a sua coesão. Assim, a carne dos animais não pode apodrecer quando é submetida à salga porque o sal impede o enxofre e o mercúrio de se separarem. É esta também a sua função nos corpos vivos. O sal é pois o princípio que permite a vida.

A teoria dos elementos e a teoria dos princípios davam lugar a fáceis relações de correspondência. O enxofre que, na sua forma material adulterada, é sólido no estado ambiente, sublima-se e arde; o enxofre, que é princípio da combustibilidade, corresponde à terra, sólida, e ao fogo, subtil. A água, líquida no estado normal, e o ar, gasoso, tomam a forma dos recipientes que lhes impomos. Por isso, eles têm um carácter passivo, feminino. Eles correspondem ao mercúrio, princípio feminino, líquido e volátil. Quanto ao sal, princípio de mediação entre o enxofre e o mercúrio associa-se-lhes ocasionalmente um quinto elemento: o éter, ou quintessência (quinta essência) de que encontramos já uma menção fugitiva no *Timeu* de Platão mas que não teve, em alquimia, a importância dos outros quatro elementos.

3. Influência dos planetas sobre a matéria — Os alquimistas conheciam sete metais, representados por figuras planetárias análogas às utilizadas em astrologia. Este simbolismo marcava o laço existente entre o planeta e o metal. Vinha da longínqua Antiguidade caldeia em que os astros regiam as experiências de magia. Ligava-se o ouro, o mais precioso dos metais, ao Sol de que tiramos a vida. O Sol possui a mesma cor amarela do ouro e é o mais brilhante dos astros. A Lua, que é o astro mais brilhante depois do Sol, correspondia à prata. A cor quente do cobre ligava naturalmente este metal ao planeta Vénus já identificado com a deusa do Amor. Marte correspondia ao ferro porque é o planeta do deus da Guerra,

o chumbo a Saturno, o estanho a Júpiter, e o mercúrio ao planeta do mesmo nome.

A ligação existente entre os planetas e os metais não se limitava a um simbolismo gratuito. O alquimista pensava que os planetas estavam na origem da formação dos minerais, que faziam amadurecer biologicamente verdadeiros embriões de metais no seio da matriz terrestre. Era o Sol que produzia o ouro, a Lua, a prata, etc. Os planetas dirigiam assim, em verdadeiras núpcias cósmicas, a união do enxofre, princípio macho, e do mercúrio, princípio fêmea, no seio da terra. Enxofre e mercúrio eram os verdadeiros pai e mãe dos metais. As combinações faziam-se, pois, em proporções diferentes, função das influências astrais sofridas, e conduziam assim à variedade dos minerais que conhecemos.

Estas influências astrais não se limitam à constituição dos metais. Podem igualmente intervir no desenrolar de qualquer experiência alquímica. O alquimista pensa, por vezes, que tem de aguardar a configuração planetária muito precisa para poder operar com alguma possibilidade de êxito.

4. A matéria é viva — A doutrina da unicidade da matéria fundada sobre a existência de um abstracto de base comum a todo o universo, leva a pensar que tudo o que existe tem a mesma essência. Não é, pois, conveniente distinguir de maneira fundamental entre os diversos corpos da natureza cujas «formas», isto é, qualidades, não passam de mera casualidade. Tudo vive. Tudo possui uma alma. O próprio Deus é difuso no universo: cada parcela de matéria contém uma parte de Deus. Sendo assim a matéria rica em vida interna, as suas transformações serão consideradas como o resultado de fenómenos de tipo biológico.

Este vitalismo profundo coloca as tentativas de transmutação ao nível de uma actividade biológica. Os metais, sendo seres vivos, são susceptíveis de cair doentes e de se curarem. O ouro, inalterável e considerado como perfeito, é o aspecto que o metal toma quanto goza de boa saúde. Dissemos que toda a arte da transmutação consistia em substituir determinadas qualidades, de que o abstracto se tinha revestido, por outras. Isto equivalia, num certo contexto vitalista, a retirar qualidades que caracterizam um estado doente, qualidades imperfeitas, e a substituí-las por qualidades perfeitas que caracterizam a boa saúde. O alquimista ajudava a natureza a evoluir. Ele cuidava dela. O ouro, emanção do Sol, era o fim último. Existia uma hierarquia da perfeição, da saúde, entre os metais conforme a quantidade de enxofre ou de mercúrio

que se supunha conterem. Concebemos então que na gênese dos metais no seio da terra os resultados obtidos dependem de uma hierarquia dos astros e da potência que eles podem desencadear para produzir estados diversos de saúde. Só o Sol permite a formação do ouro. A Lua conseguirá apenas produzir prata, etc.

No séc. XVI, os insucessos repetidos nas tentativas de transmutação fizeram pensar que, possuindo cada metal uma identidade própria, não se podia transformar. O poder humano era sem dúvida insuficiente para conseguir transmutar as espécies que a natureza produzira. No seguimento desta ideia, pensar-se-á ainda no séc. XIX, até às experiências decisivas de Berthelot, que os produtos orgânicos, isto é, aqueles que intervêm nos organismos, não podem ser obtidos por uma síntese total em laboratório. Só a natureza tinha esse poder.

IV — A experimentação alquímica

Não iremos descrever os diferentes processos utilizados na preparação da pedra filosofal. Reportar-nos-emos aos livros de Massain e de Hutin que figuram na bibliografia: eles dão alguns resumos e referências. Citaremos simplesmente experiências que conduziam o alquimista a fortalecer as suas opiniões sobre a estrutura da matéria.

Conhecia-se, desde há muito tempo, a copelação da prata. Esta técnica consistia em fabricar um cadinho a partir de cinzas de ossos calcinados. Neste cadinho colocava-se um pedaço de chumbo. Por aquecimento do chumbo ao ar, este fundia, oxidava-se. O óxido era, depois, absorvido pelo material poroso do recipiente. Por vezes, ficava no fundo do cadinho um pouco de prata. A experiência parecia conduzida para uma transmutação. Com efeito, a prata existia enquanto impureza no chumbo de partida, uma vez que chumbo e prata se acompanham frequentemente nos seus minerais.

Uma outra experiência espectacular é aquela em que se pode ver uma haste de ferro desaparecer numa solução de «vitriolo azul» (sulfato de cobre) ao mesmo tempo que se forma um depósito de cobre sobre o ferro, num primeiro tempo. No fim da experiência não resta mais que um pó, uma lama de cobre no fundo do recipiente. O observador pouco avisado podia crer que se tratava de uma transmutação. Na verdade, o cobre já existia na solução sob a forma de sal. O ferro remove o cobre do seu sal e o cobre deposita-se. A in-

terpretação química do fenómeno necessita do conhecimento dos potenciais de oxido-redução dos dois metais.

O latão, liga de cobre e de zinco, era chamado ouro espanhol. A sua bela cor amarela, que brilha logo que ele acaba de ser preparado, permitiu-lhe, por vezes, passar por ouro...

A ideia de que o princípio enxofre entrava na constituição da matéria, podia ter a sua origem na combustão de certos minerais, o que é uma etapa na preparação dos metais correspondentes. Assim, a combustão da galena (sulfureto de chumbo) desprende um forte cheiro sulfuroso proveniente da oxidação do enxofre pelo oxigénio do ar. Do mesmo modo, o mercúrio era preparado a partir de cinábrio (sulfureto de mercúrio).

Todas as experiências alquímicas visando obter uma transmutação dos metais proporcionaram um desenvolvimento da metalurgia, e nomeadamente da metalurgia do ferro. A gusa (carboneto de ferro) foi obtida pela primeira vez no Ocidente nos alvôres do séc. XIV. A sua produção foi facilitada pelo emprego de foles movidos hidraulicamente. Estes permitiam a obtenção, nos fornos, de temperaturas mais elevadas que anteriormente e aumentavam a carburação. Os primeiros «altos fornos» datam dessa época. O ouro e as suas ligas foram particularmente estudados na Idade Média. O objectivo, muitas vezes, era dar a uma liga pouco rica em ouro (ou a um metal qualquer) o aspecto deste. Todos estes trabalhos conduziram a uma primeira tentativa de classificação dos metais, agrupando-os numa classe à parte e segundo uma ordem de perfeição, de saúde, que corresponde à sua inalterabilidade ou, se se preferir, às suas propriedades oxido-redutoras.

É difícil fixar uma data precisa para a descoberta e a utilização das substâncias químicas. Frequentemente, com efeito, alguns alquimistas atribuíam os seus escritos a sábios célebres, tirando proveito do renome destes a fim de obterem uma melhor difusão das suas próprias receitas. Assim, o alquimista árabe Djabir-Ibn-Hajjan (Geber), que viveu no séc. VIII, foi dado como autor de várias centenas de livros. Nos escritos que parecem ser os mais antigos fala-se da potassa (alcali), do cloreto de amónio e da sua sublimação, de óxido de zinco, de sulfureto de arsénico (auripigmento), de sulfatos, para designar esses produtos pelos seus nomes actuais. Os escritos posteriores datam sem dúvida do fim do séc. XIII ou do princípio do séc. XIV, e são de origem europeia. Mencionam o ácido sulfúrico, o ácido nítrico e a sua preparação. A água-régia era obtida por dissolução do cloreto de amónio no ácido nítrico.

Os Árabes aperfeiçoaram a técnica da destilação já conhecida na Antiguidade, melhorando o sistema de arrefecimento. Isto permitiu recolher produtos muito voláteis, nomeadamente no séc. XII o álcool, por destilação do vinho.

Roger Bacon (1212-1294) e Arnaud de Villeneuve (1240-1311) interessaram-se pela química médica. Bacon estudou também as proporções da mistura que constitui a pólvora negra (pólvora de canhão) (enxofre, carvão, salitre) e interessou-se pela sua reacção explosiva. Misturas semelhantes eram conhecidas desde há muito tempo. O antepassado mais longínquo é o «fogo grego» inventado pelos Bizantinos no séc. VII.

V — Passado e futuro da alquimia

Explorámos apenas aqui a franja racional da alquimia, que é talvez a menos importante. Era, todavia, a única que podia ter lugar no presente contexto porque, virada para a matéria, ela poderá, depois de ter sofrido uma evolução, continuar-se parcialmente na química do séc. XVI ao séc. XVIII. O mesmo irá acontecer com a teoria aristotélica dos elementos.

A alquimia surpreende-nos hoje por proceder de uma lógica diferente daquela a que estamos habituados. Ela tem a sua própria coerência; não é uma coerência científica.

O adepto aborda o universo de frente. Tem dele uma concepção global, tecendo relações de semelhança entre as aparências. Inversamente, a ciência experimental contemporânea assenta num particular observado para dele deduzir o geral, para conceptualizar a natureza. São duas visões inconciliáveis. Por isso, não faz sentido procurar nas teorias alquímicas uma prefiguração das descobertas contemporâneas. Particularmente o facto de a física nuclear ter conseguido no séc. XX transmutar elementos (no sentido actual), manipulando partículas subatómicas, não pode ser em nada considerado como a coroação da intuição dos alquimistas. As transmutações actuais consistem na reorganização da arquitectura interna dos núcleos dos átomos. Ora, para os alquimistas, os átomos não existem. É ilusório ver a unicidade da matéria, tal como eles a supunham e sobre a qual fundavam as suas tentativas de transmutações apagando alguma «forma» acessória do abstracto primordial, expressa nas leis da constituição dos átomos. Aliás, a matéria química, a única a que os adeptos podiam ter acesso, não é unitária uma vez que há uma centena de elementos (no sentido actual) irreduzíveis quimicamente uns aos outros. A unicidade da matéria, se existe, prova-se;

ela não é objecto de revelação; ela não existe unicamente porque a imaginamos, porque a pensamos.

As teorias que expusemos não foram em si mesmas um factor de desenvolvimento. As grandes esperanças que ergueram, no que diz respeito a um domínio verdadeiramente cósmico da matéria, permanecerão no domínio do sonho. Tiveram, todavia, um valor heurístico, ao constituírem o motor da experimentação e, por pior que ele fosse, um guia para esta última.

Decididamente, a alquimia apresenta para nós um interesse profundo não tanto pelas intuições vagas e pouco fundamentadas que permitiam percorrê-la, e que procedem de uma ordem de pensamento totalmente estranho ao da ciência, mas sobretudo porque ela permitiu ao homem acumular um conhecimento prático, manipulatório, do objecto químico, e porque ela assim o familiarizou com a matéria, o que acarretou uma dessacralização desta. O alquimista começou, pois, e é aqui que reside o seu mérito, a preparar o campo de experiências que irá ser necessário aos teóricos dos séculos futuros.

Quando os conhecimentos químicos se aperfeiçoaram, e os malogros perpétuos que saldavam todas as tentativas de transmutação começaram a ser reconhecidos como tais, a alquimia dividiu-se em duas correntes. A primeira, abundante e múltipla, tornar-se-á cada vez mais mística e iluminada. Continuará no sécs. XVII e XVIII, e continuará, para falar com propriedade, a alquimia. Separa-se da corrente de pensamento e do método científico que surgem com o Renascimento. A segunda, ao contrário, inscreve-se no âmbito da renovação intelectual e volta-se, sem rejeitar *a priori* as teorias de base da alquimia, para ocupações menos ambiciosas que as tentativas de transmutação e mais úteis ao homem na sua vida quotidiana.

DO RENASCIMENTO
AO SÉC. XVII:
APARECIMENTO DA QUÍMICA

O homem da Idade Média tinha a sua atenção fixada em Deus e no Céu. Com o Renascimento, no séc. XVI, tudo isso pouco a pouco vai mudar. A atenção passa a incidir sobre o homem colocado no mundo. O investigador, sob o estímulo de Paracelso, vai consagrar os seus esforços a uma química ao serviço do ser humano ao preparar medicamentos. Ele é entusiasta, curioso em relação a todas as coisas, e torna-se mais independente das autoridades intelectuais, submetendo as suas hipóteses à pedra-de-toque da experiência. Ele entrega-se assim a um grande número de observações. Mas o ponto mais importante é sem dúvida o reaparecimento tímido das noções corpusculares da Antiguidade.

I — A nova experimentação química

1. A química dos medicamentos (quimiatria) e a noção de corpo puro — Paracelso é ao mesmo tempo um homem da Idade Média, pela sua ligação às teorias da alquimia, e um homem do Renascimento pelo impulso original que deu à investigação química. Ele recomenda aos médicos seus colegas que não tenham medo de sujar as mãos no laboratório com vista a preparar medicamentos. A actividade experimental que então se desenvolve irá permitir um melhor conhecimento dos produtos químicos. Verifica-se que uma preparação efectuada sem cuidado pode ter consequências nefastas no estado de saúde do paciente, porque pode conter espécies inoperantes para o desenrolar da doença, perigosas mesmo, a par das substâncias activas e benéficas. É pois necessário separar as impurezas dos produtos cuja acção se procura. Foi assim, pela

actividade médica dos químicos, que se pôde estabelecer a noção de corpo puro e de indivíduo químico. Neste domínio, o erro conduz a um malogro evidente.

Saber-se-á doravante que substâncias diferentes não têm as mesmas propriedades. Toda a substância pura, pelo contrário, tem sempre as mesmas, qualitativa e quantitativamente. As noções de pureza são muito importantes em química porque elas condicionam qualquer evolução da disciplina. O experimentador deve conhecer a identidade dos corpos que manipula, e o estado das misturas em que eventualmente se encontrem, para poder retirar, com algum rigor, informações acerca da natureza dos fenómenos a que dão lugar.

2. Desenvolvimento da observação e das experiências —

Na ausência de estruturas teóricas, a investigação parece dispersar-se em todas as direcções. Pode-se, todavia, descobrir uma corrente de química técnica, directamente aplicada à resolução de problemas industriais, uma corrente de química experimental, orientada para a investigação e a preparação de produtos novos, e finalmente uma corrente mais particularmente centrada em torno da química das combustões. A par destas orientações experimentais, existe igualmente uma tendência para teorizar a estrutura da matéria que conduz ao renascimento do atomismo.

A) *A química técnica* — Na Idade Média, a técnica mineira e a metalurgia tinham-se desenvolvido. Quando as armas de fogo se tornaram de uso corrente, os artilheiros redigiram obras onde consignavam a sua experiência prática tanto no que diz respeito à preparação do salitre como na metalurgia. Essas obras foram o fermento de toda a química técnica. Assim, Vannoccio Biringuccio (1480-1538) foi o autor de um verdadeiro tratado de tecnologia química que surgiu em 1540. Georg Bauer (dito Agrícola; 1494-1555) escreveu um livro intitulado *De re metallica* (publicada em 1556) consagrado à técnica mineira e à metalurgia.

Bernard Palissy (1499-1589), homem prático e conhecedor da química, desenvolveu a técnica da cerâmica e da faiança, aperfeiçoando novos tipos de esmaltes. Elogiou o emprego de adubos químicos. Palissy é um excelente representante do novo estado de espírito da Renascença no sentido em que não acreditava senão no resultado das suas experiências, não se fiando nas ideias feitas.

B) *A química preparativa e de laboratório* — Um dos representantes mais notáveis neste domínio foi sem dúvida J.-R. Glauber (1604-1670), no séc. XVII. As suas investigações

em química mineral sobre os ácidos levaram-no a aperfeiçoar vários métodos de fabricação do ácido sulfúrico. Prepara também o ácido clorídrico, fazendo agir ácido sulfúrico sobre sal marinho, processo por vezes ainda utilizado hoje em dia. O sulfato de sódio que resulta da operação foi conhecido durante muito tempo sob o nome de «sal de Glauber». Os seus trabalhos não tiveram, todavia, valor de símbolo como o de Jean-Baptiste Van Helmont (1577-1644) que foram publicados postumamente, em 1648. Anteriormente, todos os gases eram confundidos sob o vocábulo «ar». Adquirem, doravante, uma identidade, uma individualidade. Van Helmont estudou sobretudo o gás carbónico (gás silvestre) de que vai detectar a formação como produto de várias reacções. Reconhece também no ar a presença de algo de ténue que preenche os vazios do ar, pensa ele, e que desaparece sob a acção do fogo. Trata-se de uma prefiguração do oxigénio que só virá a ser isolado muito tempo depois, por volta de 1770.

Robert Boyle (1627-1691) conduz definitivamente a química pelos caminhos da experiência. Ele foi um experimentador metódico, que fez um largo uso da balança. Expressou a lei da compressibilidade dos gases. Boyle introduziu o uso do nitrato de prata para caracterizar os cloretos, o amoníaco gasoso para caracterizar o gás clorídrico. Ele aproveita a mudança de cor do xarope de violeta para diferenciar um ácido de uma base (passagem do vermelho ao verde). Antes dele, só o gosto picante dos ácidos permitia reconhecê-los. Boyle soube ultrapassar o simples nível da experimentação em laboratório, pelo impulso que deu a uma reflexão racional na interpretação dos fenómenos químicos.

Poder-se-ia ainda citar Libau (Libavius; 1540?-1616) cujo nome permanece ligado à preparação do cloreto de estanho anidro: «licor fumegante de Libavius», Tachenius (?-?) que descobriu que os sais se compunham de duas partes: uma ácida, outra básica (1666), Homberg (1652-1715) que estudou a neutralização dos ácidos pela soda.

C) *A química das combustões* — No séc. XVI, alguns experimentadores notaram que um metal aquecido ao ar livre dava uma «cal» mais pesada que o metal de partida (Paracelso, Jérôme Cardan [1501-1576] por exemplo). Admitia-se, em geral, que qualquer coisa abandonava o metal quando da calcinação: o princípio enxofre, princípio da combustibilidade, de algum modo a alma do metal, desaparecia. A cal era um metal morto, um cadáver. Ora, pensava-se que a alma, pela sua propensão para alcançar o céu, era constituída por uma substância muito leve. Quando um corpo a perde, deve por-

tanto ficar mais pesado. Do mesmo modo, o enxofre, por estar ligado ao elemento fogo, é o princípio da leveza. Eram interpretações de natureza alquímica.

Jean Rey (1582-?), médico perigordino, irá propor mais tarde uma outra interpretação mais quantitativa e material, totalmente liberta das ideias da alquimia. Ele relata, numa obra publicada em 1630, as suas experiências acerca da calcinação do estanho e do chumbo. Constata, também ele, que o peso de matéria obtido no fim da experiência é superior ao peso de metal utilizado. Reconhece a importância do ar na reacção e dá do processo uma interpretação bastante grosseira mas engenhosa. O ar liga-se à cal resultante da calcinação e une-se até às mais pequenas das suas partes. Quando todas as partes estão unidas ao ar, o processo pára. Assim, a cal só se carrega de uma determinada quantidade de água. Esta interpretação física de um fenómeno químico é errada, mas o que é importante neste trabalho é que o ar é reconhecido como tomando parte na reacção. As experiências de Jean Rey põem a tónica na conservação da matéria. Ele considera que cada fracção da matéria tem um peso imutável. Infelizmente, todas essas ideias, que teriam podido servir de guia em química das combustões e evitar aos investigadores a etapa do «Flogístico» no séc. XVII, não retiveram a atenção.

Boyle dá, em 1673, uma interpretação surpreendente do fenómeno: o fogo infiltra-se através das paredes do recipiente, sendo absorvido pelo metal que aumenta com o seu próprio peso. Roberto Hooke (1635-1703) tinha trabalhado com Boyle mas propôs uma teoria diferente da combustão. O ar seria como que um solvente universal de todos os corpos combustíveis, sendo a sua acção de dissolução que produziria um enorme calor (o fogo). O solvente não é, com efeito o próprio ar, mas uma substância existente no ar, que é portanto uma mistura, e une-se aos corpos que ardem. Esse constituinte figura também no salitre (KNO_3), corpo que favorece a combustão. Ele não consegue isolar esse «nitroso» a que hoje chamamos oxigénio.

John Mayow (1641-1679) desenvolveu, em 1674, ideias próximas das de Hooke, fazendo-as assentar em experiências numerosas e precisas, tanto com corpos combustíveis como com ratos de que estudou o consumo de ar. Concluiu que havia pelo menos dois componentes no ar, um que intervém na combustão e na respiração, outro que é inerte. Poder-se-ia pensar que bastava dar um só passo para isolar o ar nitroso e descobrir assim o oxigénio. Não foi isso, porém, que aconteceu, se bem que este gás tivesse podido ser obtido por aqueci-

mento a partir do salitre. Será preciso esperar um século para que a natureza do oxigénio seja claramente reconhecida e o gás isolado.

II — Renascimento da teoria atômica e do corpuscularismo

Por finais do séc. XII e princípios do séc. XIII, começaram a espalhar-se no Ocidente traduções, em latim, de Aristóteles, baseadas em textos árabes. Foi possível encontrar nelas referências às ideias corpusculares, pela refutação que delas fazia o filósofo. Essas ideias não se enquadram bem na visão alquímica da matéria. Foram negligenciadas. No séc. XVI, começa a manifestar-se um certo interesse em relação ao atomismo. Francis Bacon (1651-1626) pareceu, por algum tempo favorável às ideias atômicas da Antiguidade. As concepções de Daniel Sennert (1572-1637) são mais convictas e nitidamente aplicadas à química. Sennert tenta explicar os fenómenos da reacção procedendo a uma síntese das ideias corpusculares e da teoria dos elementos. Ele considera, com efeito, que os elementos são constituídos por átomos e, progresso sobre as ideias de Lucrécio, esses átomos não se restringem a uma identidade mecânica. Possuem realmente uma identidade química, que persiste através das transformações da matéria. O vapor de água não é água transformada, transmutada em ar, mas sim corpúsculos de água que se escaparam do líquido. As partículas últimas podem formar combinações de segunda ordem, que Sennert designa por *prima mixta*, prefiguração das nossas moléculas.

As opiniões de Sennert foram partilhadas por Joachim Junge (1578-1657), que foi um dos primeiros a propor uma interpretação para o fenómeno observado quando se mergulha uma haste de ferro em sulfato de cobre (desaparecimento do ferro, precipitação do cobre). Trata-se de uma permuta entre o ferro e o cobre, e não de uma transmutação. É o género de observação que pouco a pouco irá arruinar a ideia de que uma transmutação química é possível. Junge pensa que se deve considerar como elemento toda a substância que não possa sofrer decomposição. Esta concepção empírica teria permitido clarificar muitas ideias em química se Junge tivesse sido seguido. Do mesmo modo, ele supõe que existe uma espécie de potência ou de apetite nos corpos químicos. Os corpos possuem este apetite, uns pelos outros, em graus diferentes. Isto leva-os a unirem-se. Encontramos este género de ideia em outros químicos da época, como Glauber, Boyle, Mayow, mas

será preciso esperar por Newton para que seja proposta uma primeira interpretação coerente.

René Descartes (1596-1650) formulou uma teoria corpuscular que não se integra numa visão atômica da matéria. Esta teoria entra no âmbito geral de uma interpretação global do universo a partir dos conceitos de: extensão, figura, movimento. Descartes identifica extensão e matéria. O espaço é matéria: o vazio, portanto, não existe. Tudo está mergulhado numa espécie de fluido subtil que preenche totalmente os interstícios entre os corpúsculos de matéria. Este fluido, sendo também ele matéria, é constituído por corpúsculos de diversos tamanhos e em perpétuo movimento. Como a extensão é indefinidamente divisível, as partículas de matéria também o são. Não se trata, portanto, de átomos. As partículas giram sobre si mesmas. A usura devida ao movimento provoca a formação de partículas de diferentes tamanhos e diferentes formas. De acordo com as suas características, elas constituem os elementos fogo, ar, água, terra. Algumas das partículas de terra têm apêndices que se podem misturar, permitindo-lhes unirem-se mecanicamente. A obra de Descartes influenciará profundamente as de Boyle e de Nicolas Lémery (1645-1715). Este último descrevia a neutralização como sendo a introdução das pontas agudas e das partículas de ácido (o ácido tem pontas, pensa Lémery, porque pica na língua) nos orifícios das partículas de base.

A teoria atômica, tal como tinha sido elaborada na Antiguidade, foi, na verdade, difundida por Pierre Gassendi (1592-1655). Ora, por meados do séc. XVII, a prova de que o vazio existe na natureza está dada. Este facto vem fortalecer a teoria atômica, que considerava o vazio como um constituinte do universo, tal como os átomos. Robert Boyle irá introduzir as ideias corpusculares em Inglaterra. Nenhum destes autores, no entanto, ultrapassa a concepção mecanicista das asperezas necessárias aos corpúsculos para estes se agruparem.

A contribuição que vai fazer dar um salto epistemológico à noção de ligação entre corpúsculos virá de Isaac Newton (1642-1727). Este último tinha descoberto o princípio da atração universal. Os corpos celestes, e todos os corpos em geral, atraem-se com uma força proporcional ao produto das suas massas, e inversamente proporcional ao quadrado da distância que os separa ($f = Kmm'/d^2$; trabalhos publicados em 1687). Esta lei, notavelmente verificada para o infinitamente grande, incita Newton a pensar que uma lei do mesmo tipo se aplica certamente aos corpúsculos de matéria. Os fenómenos químicos tornam-se então a resultante de atrações, ou de re-

pulsões, entre corpúsculos. Não escapa, de forma nenhuma, a Newton que as forças que reinam sobre o infinitamente pequeno podem, se bem que análogas, não ser idênticas às do infinitamente grande. Certas forças poderiam ter efeitos limitados a distâncias muito fracas. Newton interpreta assim a elasticidade dos gases, a coesão dos sólidos, os fenómenos de capilaridade, a deliquescência dos sais. Newton fazia também intervir uma atracção mútua na deslocação de um metal dos seus sais por um outro metal. Assim, o ferro pode deslocar o cobre de uma solução, e este deposita-se. O cobre pode deslocar a prata. Um tal fenómeno, explica Newton, provém do facto de as partículas de ácido que serviram para formar o sal metálico em solução serem mais fortemente atraídas pelas do ferro, e pelas do cobre, do que pelas da prata. Trata-se de uma interpretação do fenómeno de afinidade química para o qual nenhuma hipótese clara tinha até então sido proposta.

Poder-se-ia pensar que, com a teoria corpuscular de Newton, a química, que não esbarrará mais com a imagem um pouco ingénuo dos átomos rugosos (recurvados) de Lucrecio, tivesse finalmente encontrado uma base sólida para a interpretação dos fenómenos de reacção.

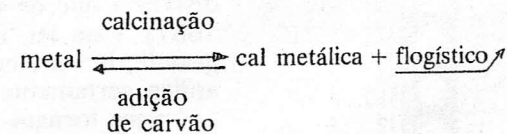
Na verdade, a teoria corpuscular no séc. XVII apenas elaborou as suas premissas. Não se substitui às concepções elementais. Sobrepõe-se-lhes. No séc. XVIII, precisamente, assiste-se a um pequeno desenvolvimento da noção de elemento no âmbito da «teoria do flogístico». A teoria corpuscular, que será utilizada de modo geral, mas não como teoria dominante, irá impregnar toda a química. Por conseguinte, ela poderá constituir de novo um pólo de atenção quando Lavoisier tiver demonstrado as insuficiências da teoria do flogístico. De certo modo, encontra-se em posição de espera.

AS PRIMEIRAS TEORIAS
CIENTÍFICAS DA QUÍMICA
NO SÉC. XVIII:
O FLOGÍSTICO
E A TEORIA DA OXIDAÇÃO

O químico dispunha, no início do séc. XVIII, de uma grande quantidade de factos experimentais para resgatar uma teoria da combustão, mas falhou a descoberta mais importante: a do oxigénio. Será necessário, para progredir, esperar que este gás seja reconhecido e isolado. Entretanto, os químicos basear-se-ão no que puderem para observar sobre a combustão, isto é, o fogo, que parece brotar da matéria, para desenvolverem uma teoria. Embora George Ernst Stahl (1659-1734) chame ao elemento fogo «flogístico» (*φλογιστός*: inflamado), serão ainda as ideias da Antiguidade e da alquimia a retomar o vigor.

I — A teoria do flogístico

1. O flogístico, nova identidade do elemento fogo — O flogístico pode ser considerado, de acordo com a teoria de Stahl, como fogo fixado na matéria. Ele penetra esta intimamente, e escapa-se dela durante as combustões. Quando se calcina um metal, a sua separação deixa uma «cal» (chamada hoje: óxido). Pode-se regenerar o metal se se transferir para a «cal» o flogístico contido em corpos que nele são ricos. Assim, o tratamento pelo fogo das «cales» metálicas em presença de carvão (carbono) permite voltar ao metal:



Além do carvão, o enxofre ou os óleos, que são corpos combustíveis, podem, conforme o caso, servir para reintroduzir o flogístico nos corpos que dele foram privados.

O metal é considerado como um composto de «cal» metálica de flogístico. Esta visão da matéria é muito diferente da interpretação que temos da combustão desde Lavoisier: a combustão é uma reacção entre o oxigénio do ar e o metal; forma-se um óxido.

O flogístico intervém de um ponto de vista formal e fora de qualquer consideração de peso, como um princípio redutor que estaria contido, em graus diferentes, em todos os corpos. Ele intervém com uma acção oposta àquela que teria o oxigénio. Depois de Cavendish ter caracterizado o hidrogénio (1765) pensou-se que ele tinha conseguido isolar o flogístico. O hidrogénio é, com efeito, um gás redutor que pode ser eficaz relativamente a determinadas «cales» metálicas. Parece igualmente libertar-se, como o faria o flogístico, de muitos metais quando os fazemos reagir com um ácido. Com efeito, provém do ácido (hoje escrevemos: $\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$).

2. Insuficiências e ambiguidades da teoria — Os químicos tinham observado desde há muito tempo o aumento de peso que se verifica quando se calcina um metal. Sabe-se, desde Lavoisier, que o metal aumenta o seu peso com a quantidade de oxigénio com o qual ele reage. O próprio Stahl conhecia bem esta modificação ponderal.

No entanto, se o metal perder o seu flogístico, a «cal» obtida deveria ter um peso inferior ao do metal de partida. Uma tal contradição não era fundamental nesta época. As ideias respeitantes à quantidade de matéria e peso eram ainda muito confusas. Porque é que não se poderia dar ou tirar flogístico a um corpo, que é princípio da combustibilidade, enquanto se lhe pode dar ou tirar calor? Cabia eventualmente à física investigar as causas deste fenómeno. Diversas hipóteses foram, contudo, apresentadas. O flogístico tinha uma «gravidade» diferente da da matéria na qual entrava. Ele tornava esta menos pesada, tal como a bóia do pescador faz flutuar os chumbos da linha. O flogístico teve também um peso negativo, uma leveza absoluta. Encontramos nestas concepções ponderais um dos princípios da teoria dos elementos de Aristóteles. Os elementos, neste mundo, dirigem-se para um lugar que lhes é próprio. A terra tende para o «centro», isto é, para o «baixo». Ele é o princípio do que é pesado. O fogo tende para o «limite», o «alto». É o princípio da leveza. Ora, o flogístico está muito próximo do ele-

mento fogo de Aristóteles: trata-se do fogo fixado na matéria.

Sabia-se que o ar era necessário para a combustão, mas pensava-se que tinha um papel puramente físico. Para uns, obrigava, pela sua pressão, fogo e matéria a manterem-se em contacto e a reagir. Para outros, o movimento das suas partículas comunicava-se ao das partículas do flogístico. Estas, quando o seu movimento era suficiente, escapavam-se da matéria.

3. Sucesso da teoria — O sucesso das concepções de Stahl deve-se em parte ao facto de elas não se oporem a nenhuma das noções admitidas até então. A teoria corpuscular é aproveitada. O flogístico poderá concretizar-se em corpúsculos, mas representa qualquer coisa de mais profundo e que ultrapassa um simples aspecto de estrutura. Os partidários de Newton podiam, com os corpúsculos, reencontrar a noção de afinidade. Os que se inclinavam mais para uma visão elementar da matéria encontravam aí a Tradição.

Nesta época, não existia certamente outra via possível. Sendo o oxigénio desconhecido, o outro termo da alternativa teórica era constituído pelas noções corpusculares. Estas não estavam ainda suficientemente definidas em termos quantitativos, ou não o estavam mais do que as noções do flogístico.

Compreende-se melhor ainda a utilização do elemento fogo em química quando nos referimos às obras de Hermann Boerhaave (1668-1738) que, sem atribuir a este elemento o nome de flogístico, dá uma visão convincente da sua importância em química através de uma lógica clara, insistente e de tipo científico. A elegância de uma teoria contribui muito para a sua adopção.

Notemos também que o flogístico pode representar energia. Os químicos sentiram-no e a teoria parecia-lhes, deste ponto de vista, sólida. Compreende-se então que muitos, e entre os mais eminentes, tenham podido sustentar afincadamente a teoria de Stahl, ao mesmo tempo que Lavoisier, pelos seus trabalhos sobre os gases, lhe mostrava as insuficiências, e prôpunha a teoria da oxidação, ou teoria antiflogística.

II — A química dos gases, prelúdio da teoria antiflogística de Lavoisier

No início do séc. XVIII, nenhuma química nitidamente estruturada existe, no respeitante aos gases. Não foi possível

manipulá-los à vontade senão quando foi inventada a tina de água (1719). Por meados do século, a química dos gases, nomeadamente sob o impulso de Henry Cavendish (1731-1810), que trabalhava de modo quantitativo, começa a manifestar o seu desenvolvimento.

Desde há muito tempo, os investigadores tinham observado uma libertação gasosa quando se dissolve um metal num ácido. Cavendish, em 1765, interessou-se por esse «ar inflamável», o hidrogénio. Determinou-lhe a densidade e a força de detonação com o ar. Pensou-se que este «ar inflamável» era expulso dos metais pelos ácidos, tal como o «ar fixo» (gás carbónico, CO_2) é expulso do mármore (carbonato de cálcio, CaCO_3). O gás carbónico já tinha sido assinalado por Van Helmont sob o nome de «gás silvestre», mas foi Joseph Black (1728-1799) que o caracterizou por volta de 1750-1754 e o identificou quimicamente. O seu nome vem-lhe do facto de a cal (CaO) o «fixar» para formar um composto sólido (carbonato de cálcio).

Com o hidrogénio, pensou-se ter sido isolado o flogístico. Cavendish fez queimar este «ar inflamável» ao ar livre e obtive água. Depois que o oxigénio foi identificado, utilizou este gás em vez do ar e mediu os volumes respectivos dos dois reactivos: dois volumes de «ar inflamável» para um volume de oxigénio (1781-1783, publicado em 1784).

A descoberta do oxigénio é uma das etapas maiores da química, pois arrastará consigo ao mesmo tempo o desaparecimento da teoria do flogístico, e uma revisão completa do processo de estudar a matéria. A descoberta deste gás foi objecto de interesse de vários investigadores no início dos anos de 1770: Scheele, Priestley e Lavoisier.

Carl Wilhelm Scheele (1742-1786) efectuou os seus trabalhos por volta de 1771-1772 mas a sua publicação só virá a ter importância em 1777. Entretanto, Joseph Priestley (1733-1804), aquecendo óxido vermelho de mercúrio (HgO) por meio de uma lente, constata uma libertação gasosa que mantém de modo muito vivo a chama de uma vela (1774). Observa mais tarde que um rato vive durante mais tempo com um volume daquilo a que ele chama o «ar desflogisticado» do que no mesmo volume de ar normal. Ele próprio o respira. Dá a este gás o nome de «ar desflogisticado» porque se pensava então que o flogístico impedia a combustão. Quando se opera uma reacção de combustão num volume fechado, o flogístico separar-se-ia e a sua presença acabaria por parar a reacção. O ar normal só parcialmente se saturaria de flogístico e poderia absorver assim aquele que se escapa da reacção, até

que dele fique saturada. O que resta do ar quando o «ar desflogisticado» (oxigénio) desapareceu, é o ar «flogisticado» (azoto).

Priestley, entretanto, não via com nitidez a natureza da sua descoberta. Os dois gases identificados, para ele, continuavam a ser ar. Um (oxigénio) era o ar atmosférico que tinha perdido o seu flogístico. O outro (azoto) era o ar atmosférico ao qual já não se podia dar flogístico.

Cerca de 1771, Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794) empreende trabalhos para elucidar a importância do ar nas reacções de combustão, em especial nas do enxofre e do fósforo. Constata um aumento de peso. Este aumento, atribuiu-o ele a uma quantidade considerável de ar que reagiu com os produtos de partida durante a combustão. Este facto leva-o a reexaminar o problema da calcinação dos metais para os quais se constata também um acréscimo de peso durante a transformação em cal. Ele observa a redução do litargirio (óxido de chumbo) em meio fechado, e nota uma enorme libertação de «ar» no momento da passagem da «cal» ao metal. Confia, de modo sucinto, em 1772, estes resultados em sobrescrito lacrado à Academia das Ciências para secretamente assegurar a sua pertença. Retoma, em seguida, na sua base, o velho problema da calcinação dos metais, de forma sistemática. Ele quer verificar por si mesmo o carácter geral da variação de peso quando um metal se transforma em «cal». Sobretudo, ele sela os recipientes e pesa-os antes e depois de uma reacção. Pode assim mostrar que não há variação de peso do conjunto: recipiente mais conteúdo. A hipótese de Boyle, que atribuía o aumento de peso ao facto de que o fogo se insinuaria no recipiente e juntaria o seu peso ao do metal, é portanto falsa. Inversamente, a quantidade de ar diminuiu no recipiente. Apenas subsiste um resíduo gasoso.

Em 1774, Priestley, de passagem por Paris, põe Lavoisier ao corrente das suas observações sobre o «ar desflogisticado». Este facto permite a Lavoisier dar mais precisão às suas concepções e provar que é esse mesmo gás observado por Priestley que se combina com os metais quando estes se calcinam. Desde 1775 que o mais importante está feito. Quase ao mesmo tempo que Priestley nesse ano, ele constata que o gás acabado de isolar é respirável. Em 1776, prova, por meio de uma experiência que ficou célebre, a da análise do ar por calcinação do mercúrio, a justeza das suas opiniões. Vai formar, por aquecimento, em meio fechado e em presença do ar, óxido vermelho de mercúrio. Descreve a diminuição da quantidade de ar durante a reacção, constata que não fica se-

não uma «mofeta» residuária (o azoto), pesa o óxido formado. Lavoisier decompõe em seguida esse produto por aquecimento, recolhendo mercúrio e «ar vital» (o nosso oxigénio) que isola em animais e na chama de uma vela. Numa última etapa, recompõe a atmosfera inicial, misturando «mofeta residuária» e «ar vital». Nenhuma dúvida subsiste, é de facto o «ar vital» que, existindo na mistura atmosférica, se combina com os metais, entre outros, durante a sua calcinação e lhes aumenta o peso da quantidade que reagiu com eles.

Esta experiência, efectuada em 1776 e publicada em 1777, é um eixo histórico. Ela marca o nascimento da química contemporânea, tanto nos conceitos apresentados como no método de trabalho utilizado. Lavoisier, pela sua sistemática e a sua meticulosidade, não deixa qualquer lugar à ambiguidade. Ele persegue, se assim se pode dizer, o facto experimental. Um pensamento químico consciente começa a despertar. Estamos longe das explicações de Priestley, embrulhado nas suas concepções de flogístico.

O novo gás, cujo nome virá a ser oxigénio, porque Lavoisier pensa, erradamente, que se trata de um constituinte de todos os ácidos (*οξύς* = picante, ácido; *γεννω* = eu engendro), aparece como a peça que faltava para a interpretação de numerosos fenómenos observados em química desde há um século. A separação dos metais do flogístico transforma-se em união com o oxigénio e inversamente. O flogístico era imponderal, afectado até por um peso negativo. O oxigénio é uma matéria com peso. O flogístico era uma entidade de natureza quase filosófica: o oxigénio é um objecto químico.

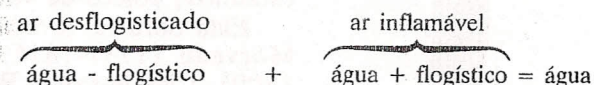
A intervenção do oxigénio nas reacções constituirá o essencial da teoria antiflogística, ou teoria da oxidação. Lavoisier mostra que o elemento de Stahl é não somente inútil, uma vez que tudo o que a sua existência pode explicar pode igualmente sê-lo pela nova teoria, mas ainda que conduz a contradições com a experiência.

III — Para uma nova química

A adopção da teoria antiflogística não evitará reticências nem hostilidade. No entanto, cerca de 1785-1790, muitos químicos começavam a admitir-lhe o fundamento. A noção de elemento iria ser modificada.

1. O fogo, o ar, a água, a terra já não são elementos — Prisioneiro do velho sistema do flogístico, Cavendish não tinha

podido dar mais que uma interpretação confusa do fenómeno de síntese da água. Ele não considerava que intervinham dois elementos diferentes, hidrogénio e oxigénio, para dar um composto: a água. Ele pensava que a água era constituída por «ar desflogisticado» unido a flogístico. O hidrogénio seria portanto ou flogístico puro, ou água carregada de flogístico. Admitia-se, pois, que a água já existia no gás. Cavendish não fazia uma síntese. Entregava-se a uma redistribuição do flogístico:



Ar desflogisticado e ar inflamável não eram concebidos como entidades químicas definidas e fundamentalmente distintas, mas como uma forma de água. A água podia ainda, na interpretação de Cavendish, apesar da síntese que dela tinha feito, ser um elemento. Foi Lavoisier que, aperfeiçoando estes trabalhos, teve, desde 1783, uma ideia clara do fenómeno. Em 1784, em colaboração com Meusnier, decompõe a água, fazendo-a passar num cano de espingarda aquecido ao rubro. O oxigénio libertado combina-se com o ferro para formar um óxido e ele recolhe o hidrogénio. Em 1785, volta a fazer em público esta experiência, utilizando o hidrogénio formado para efectuar a síntese da água. A experiência é conduzida de modo quantitativo e com tanta precisão que já não existe, em seguida, a menor dúvida quanto à constituição química da água. Este líquido já não pode, pois, ser considerado como um dos quatro elementos dos filósofos gregos uma vez que é um corpo decomposto. Também o ar não é já um elemento. Depois de Lavoisier, não passa de uma mistura de gases. O fogo, de igual modo, deixou de ser o princípio da combustão quando Lavoisier provou a inutilidade da noção de flogístico.

2. Definição nova do elemento químico — Os elementos que tínhamos herdado da Antiguidade já não podiam ser qualificados com este nome. Impunha-se uma nova definição do elemento. Lavoisier constata a incerteza em que se encontram os químicos quanto a determinar as espécies simples e indivisíveis que constituem os corpos. Ele propõe, pois, que se considerem como simples, elementares, as substâncias que se atingem na última fase da análise, isto é, todas aquelas que não podemos decompor mais antes. Lavoisier não é o primeiro a

ter a ideia desta definição do elemento, mas é o primeiro a expressá-la de modo perfeitamente claro¹.

3. Nomenclatura química — Estando a noção de elemento bem definida, são doravante as próprias bases da disciplina que estão asseguradas. Mas a química, para progredir, precisa de uma linguagem rigorosa. É necessário mudar uma terminologia obscura, próxima da linguagem culinária. Não se pode deparar de novo com «manteiga de antimónio», «manteiga de estanho», «óleos de vitríolo», «creme de tártaro», etc.

Esta obra foi levada a cabo por Louis-Bernard Guyton de Morveau (1737-1816), Antoine-François Fourcroy (1755-1809), Claude-Louis Berthollet (1748-1822) e Lavoisier em 1787. Os autores elaboraram um sistema de designação dos corpos químicos que ainda hoje se usa. Os nomes dos corpos são compostos a partir dos dos elementos (no sentido da nova definição) que eles contêm, constituindo estes corpos em classes e utilizando sufixos e prefixos...

«O ácido sulfúrico exprimirá o enxofre saturado de oxigénio tanto quanto ele o pode estar; quer dizer, era a isto que se chamava ácido vitriólico. O ácido sulfuroso exprimirá o enxofre unido a uma menor quantidade de oxigénio; quer dizer, era a isto que se chamava ácido vitriólico sulfuroso volátil, ou ácido vitriólico flogisticado. Sulfato será o nome genérico de todos os sais formados a partir do ácido sulfúrico. Sulfito será o nome dos sais formados a partir do ácido sulfuroso».

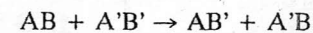
4. A conservação da matéria — Os resultados que Lavoisier obteve, tanto no que respeita ao problema do aumento de peso nas reacções de calcinação, como no que respeita à síntese da água ou à análise do ar, não foram possíveis senão porque ele operou de modo quantitativo e rigoroso. Lavoisier fez um uso constante da balança. Não foi ele o primeiro a usar este instrumento mas foi ele que mostrou quais eram as suas capacidades, e fez dela um meio de controlo de qualquer operação química. Este uso intensivo da balança permitiu-lhe estabelecer o princípio da conservação da matéria, conhecido antes dele, mas em relação ao qual tomavam liberdades: «...em qualquer operação há igual quantidade de matéria antes e depois da operação». O trabalho de Lavoisier abre o caminho às investigações que vão levar, em finais do séc. XVIII e

¹ Nesta época, a distinção entre «corpo simples» e «elemento» não fazia sentido.

princípios do séc. XIX, ao que podemos chamar as «leis ponderais».

5. As leis ponderais — No séc. XVIII em geral, os químicos que se entregavam a investigações quantitativas admitiam tacitamente que os corpos químicos tinham composições bem definidas. Joseph-Louis Proust (1754-1826) esforçou-se por estabelecer, através de uma série de análises minuciosas, a constância da composição das combinações químicas (lei das proporções constantes, ou definidas). Contrariou as concepções de Berthollet que considerava os produtos de composição definida como uma excepção. Este último pensava que não há diferença entre dissolução e combinação. A composição de um corpo parecia-lhe pois variável. Ele era induzido em erro pelos seus estudos sobre os equilíbrios químicos que dependem das quantidades de corpos postas em jogo. Os seus trabalhos deveriam, mais tarde, levar à lei de acção de massa que rege os equilíbrios. Por volta de 1805, a polémica estava terminada e os químicos admitiam o princípio das combinações definidas.

Dalton, guiado pelas suas concepções atomísticas, que examinaremos mais adiante em pormenor, propôs, cerca de 1803-1804, a lei das proporções múltiplas. Reconheceu que, quando dois elementos se combinam, podem fazê-lo de várias maneiras diferentes. Se tomarmos como referência o peso de um, os pesos do outro nas combinações possíveis estão entre si em proporções simples. Mais sensível à compreensão, a lei das proporções recíprocas irá conduzir à generalização da noção de equivalência em química. Cavendish tinha descoberto que um mesmo peso de ácido precisa de pesos diferentes de bases diferentes para ser neutralizado. Esses diversos pesos de bases diferentes são equivalentes entre si na sua acção sobre o ácido. Mas é Jérémie Benjamim Richter (1762-1807) que verdadeiramente estabelece a lei da neutralidade, da equivalência química. Do mesmo modo, estabelece também as primeiras noções de estequiometria (1792-1794). Mas fê-lo numa linguagem matemática que, na época, podia desagradar aos químicos. A noção de quantidades equivalentes irá ter uma grande importância no séc. XIX porque irá permitir fazer química experimental sem ter de se pronunciar sobre a estrutura da matéria. Compreendemos melhor esta noção de equivalência se considerarmos o comportamento dos sais neutros. Misturemos os sais AB e A'B'; seguir-se-á a reacção:



se tivermos tido o cuidado de os escolher de modo a que A'B precipite e assegure assim uma boa separação dos dois produtos da reacção (por exemplo, se $AB = K_2SO_4$ e $A'B' = BA(NO_3)_2$, obter-se-á um precipitado de $BaSO_4$ deixando KNO_3 em solução). As quantidades A e A', por um lado, e B e B', por outro, são perfeitamente equivalentes, uma vez que elas podem substituir-se nos sais.

As investigações que levavam às leis ponderais foram frequentemente orientadas pelo desejo de compreender o problema das afinidades. Porque é que duas substâncias reagem entre si? O que é que as empurra uma para a outra? Forças newtonianas entre partículas de matéria? Uma redistribuição do flogístico durante as reacções? As ideias não se encontravam fortemente instauradas. Etienne-François Geoffroy (1672-1731) tinha classificado, em 1718, nas tabelas de afinidades, diferentes substâncias por colunas. Em cada coluna, uma dada substância A podia substituir qualquer substância B abaixo dela nos compostos que B constituía com a substância no topo da coluna (somos nós que, para sermos mais explícitos, introduzimos as letras A e B). A ideia foi alargada por Bergman em 1775 a numerosos outros corpos. O estabelecimento das leis ponderais corresponde a uma tentativa para medir os parâmetros iniciais e finais das reacções e colocar assim o problema das afinidades num plano quantitativo. Mas este problema era complexo. Será necessário esperar que a mecânica química, a energética química, tenham sido desenvolvidas para se começar a entrever uma solução.

As leis ponderais renatam a obra experimental e teórica do séc. XVIII. Não é, no entanto, caso para pensar que os químicos tiveram como único motor das suas actividades experimentais preocupações teóricas. Um grande número deles teve actividades de química aplicada e alguns participaram na expansão industrial que se manifesta no séc. XVIII. Limitaremos o nosso propósito a alguns exemplos pontuais.

IV — A química aplicada

A metalurgia é uma das grandes indústrias em França, em finais do séc. XVIII. Reteve frequentemente a atenção dos químicos. Assim, René-Antoine Ferchault de Réaumur (1638-1757) interessa-se pelos *ateliers* para seguir a elaboração dos metais. Mostra que o aço contém carbono e descreve processos de têmpera (transformação do ferro em aço) (1722). Berthollet continua a investigar a influência da temperatura

dos aços fundidos sobre a sua concentração em carbono. Estudou a incidência desta concentração sobre as suas propriedades (publicado em 1786). A técnica da «pudelage», inventada em 1784 por Henry Cort, foi um progresso particularmente importante: consiste em misturar a matéria fundida com oxidantes. Obtém-se assim ferro. Entretanto, a utilização massiva de madeira pela metalurgia tinha provocado uma desflorestação em Inglaterra. Este facto levou os Ingleses a procurar um combustível de substituição, o que irá ser conseguido por Abraham Darby, em meados do século, com a utilização do coque, produto resultante da pirogenação da hulha. A metalurgia fina progride igualmente com Jean d'Arcet (1725-1805) (ligas).

A porcelana, material diáfano, branco brilhante, sonoro, difícil de riscar com o aço era desde há muito tempo um problema industrial. Importava-se da China. Desde o séc. XVI que várias imitações tinham aparecido. Produzia-se porcelana frágil, que se pode riscar com o aço, mas permite, todavia, a execução de peças delicadas e artísticas. O ponto crucial era essencialmente um problema de matéria-prima. Era necessário utilizar uma argila muito pura: o caulino, de que existem poucos jazigos mineiros. Boettger (1682-1719) conseguiu, em 1709, fabricar porcelana branca dura, cuja produção industrial foi, desde 1710, assegurada em Meissen, na Saxónia. O segredo espalhou-se depois. Mas em França não se encontrou caulino senão muito mais tarde, perto de Limoges, e só foi possível fabricar porcelana de pasta dura cerca de 1765.

Numerosos químicos trabalharam em corantes do têxtil: Hellot (1685-1766), Macquer, Berthollet, para só citar estes três. As investigações de Berthollet acerca do cloro (1875) levaram-no a um método de descoloração dos tecidos por meio de uma solução deste gás. Este método foi rapidamente utilizado em termos industriais. Posteriormente, empregou-se um solução de cloro e de uma base (água de javel: hipoclorito de sódio) que não apresentava para os operários que manejavam as soluções os perigos do cloro.

Marggraf (1709-1782) conseguiu extrair açúcar da beterraba (por volta de 1745). Foi Franz Carl Achard (1753-1821) que desenvolveu industrialmente (1786) a descoberta de Marggraf. Conhece-se a importância que esta produção irá ter em França no primeiro império durante o Bloqueio continental. Na ordem da química alimentar, podemos ainda citar Jean Chaptal (1756-1832) cujo nome foi associado a um processo (dito de «chaptalização») destinado a aumentar o teor em ál-

cool dos vinhos por adição de açúcar aos mostos antes da fermentação.

Este pequeno conjunto de realizações que relatámos acima, que vão da metalurgia à química alimentar, não pretende ser exaustivo. Tem um simples valor de exemplo. Destinam-se a mostrar o vasto leque dos problemas de tipo industrial a cuja resolução se entregaram os químicos no séc. XVIII. Elas conjugam-se também com a soma das investigações experimentais puras, das investigações teóricas, para dar uma imagem do entusiasmo, do fervor, que animava os estudiosos nesta época. A química está em plena mutação. Não só abandona as velhas concepções elementais, herdadas da Antiguidade, e que tinham sobrevivido ao espírito da Renascença, mas torna-se quantitativa e prática. Um químico domina esta época: é Lavoisier. Com os seus novos métodos de trabalho, com a sua interpretação dos fenómenos de combustão, ele é o eixo em torno do qual tudo se vai reorientar. O desaparecimento do flogístico, que é obra sua, deixa doravante o campo livre às teorias corpusculares.

Capítulo V

RELAÇÃO ENTRE O ATOMISMO E OS EQUIVALENTES NO SÉC. XIX

As leis ponderais, formalizadas em finais do séc. XIX, são a expressão, à nossa escala, das descontinuidades na estrutura da matéria. Elas não poderão ser compreendidas de modo geral senão quando John Dalton (1766-1844) tiver desenvolvido uma teoria atómica de natureza quantitativa, e Amédée Avogadro (1766-1856) tiver introduzido o conceito de molécula entendido no seu sentido contemporâneo, bem como a hipótese bem conhecida acerca do número de moléculas que ocupam um volume gasoso.

No estabelecimento de um sistema atómico e molecular, Dalton e Avogadro irão por vezes para além do que os meros resultados experimentais permitem supor. As ideias que eles defendiam parecerão pouco seguras a numerosos químicos. Estes últimos preferirão então abandonar qualquer teorização estrutural, para se voltarem para um método empírico (chamado por vezes teoria): o «método dos equivalentes» ou «método dos números proporcionais». Este método, que representa uma abordagem pragmática da matéria será de uma utilização muito pesada. Depois de 1860, uma melhor compreensão dos trabalhos de Avogadro implicará um renascimento do atomismo.

I — A teoria atómica de Dalton

John Dalton foi levado a adoptar as noções corpusculares para dar conta do comportamento dos gases na atmosfera e das misturas gasosas. Estes trabalhos levaram-no, aliás, a exprimir, desde 1801, uma primeira forma da lei das pressões parciais, que irá precisar logo a seguir. Ele sistematizará as

suas ideias numa teoria atômica da matéria que enunciará em 1802-1803 e publicará em 1808.

Os átomos imaginados por Dalton são sempre idênticos entre si para um elemento dado, mas diferem pela sua massa de um elemento para outro. Quando entram em combinação não sofrem nenhuma modificação. Uma combinação comporta um número inteiro de átomos, uma vez que eles são indivisíveis. Ela tem, pois, uma massa precisa: a soma das massas dos átomos que a compõem.

Se os átomos de um elemento X se combinam com os de um elemento Y, só podem existir as seguintes combinações:

1 átomo de X + 1 átomo de Y, 2 de X + 1 de Y, 1 de X + 2 de Y, 2 de X + 2 de Y, etc., 2 de X + 3 de Y, etc.

Todas as leis ponderais estão contidas nestas expressões.

Quando não se conhece senão um único composto de dois elementos, Dalton admite que esse composto seja binário: contém um átomo de um dos elementos e um átomo do outro. Quando se conhecem dois compostos, o segundo composto é ternário: um átomo de um elemento mais dois átomos do outro. Dalton admitiu assim que a água, cuja análise mostra que ela não contém senão hidrogénio e oxigénio, é composta por um átomo de cada um destes dois elementos. Com esta hipótese, a água deveria escrever-se, no âmbito do nosso simbolismo actual, HO (escrevemos, de facto, H_2O) porque dois átomos de hidrogénio, e não um único, estão unidos a um átomo de oxigénio). Dalton tenta determinar, nestas bases, os pesos dos diferentes átomos em relação ao peso do átomo de hidrogénio. A análise quantitativa leva, no que diz respeito à água, a que se observe uma proporção de 8 g de oxigénio para 1 g de hidrogénio. O átomo de oxigénio, uma vez que Dalton pensa que a água é um composto binário, pesa oito vezes mais que o átomo de hidrogénio, ou seja, se $H = 1, O = 8$ (na verdade, os números propostos por Dalton eram muito mais imperfeitos). A partir do amoníaco, escrito HN (em vez da escrita correcta NH_3), a análise permite estabelecer um peso relativo $N = 5,7$.

Os valores acima indicados são falsos, já que são determinados a partir de composições atômicas arbitrárias. Não obstante, o facto de doravante ser possível determinar uma constante física fundamental das partículas últimas mostra que o atomismo dá um novo passo epistemológico. Muda de natureza. Newton tinha substituído os pequenos ganchos/rugosidades pela noção de força. Os átomos de cada elemento adquirem

agora uma identidade. Esta identidade é o seu peso. Preferimos hoje chamar massa àquilo a que os químicos de outrora chamavam peso.

Dalton utiliza símbolos arbitrários para representar os átomos. Serão, na verdade, símbolos próximos dos preconizados, por volta de 1810-1815, por Jons Jacob Berzelius (1779-1848) (iniciais dos nomes latinos de certos elementos) que se irão espalhar lentamente em química, depois de 1830-1840.

Berzelius empenhou-se no desenvolvimento da teoria atômica. Determinou a constituição química de numerosos corpos avaliando os pesos relativos dos átomos. Todos os seus trabalhos experimentais lhe permitiram propor, por volta de 1826, uma tabela dos pesos atômicos determinados com uma grande precisão.

II — Átomos e moléculas: as leis volúmicas

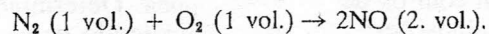
Dalton chama átomo tanto à partícula fundamental como à combinação de várias dessas partículas (a que nós chamamos molécula). Este facto irá provocar muitas confusões.

Joseph-Louis Gay-Lussac (1778-1850) mostra, em 1808, que as combinações químicas dos gases se fazem sempre segundo relações simples. Se o volume de um for tomado como unidade, o volume do outro será 1, 2 ou 3... O volume do composto obtido, se for gasoso, está também numa relação simples com os volumes dos reagentes. Estes resultados escapam a uma explicação simples no âmbito da teoria atômica tal como Dalton a tinha então elaborado. Assim, a formação do óxido de azoto (que nós escrevemos NO), a partir de um volume de azoto e de um volume de oxigénio, deveria conduzir, na teoria de Dalton, a um volume de óxido. Com efeito, se se considerar que os dois volumes gasosos iguais de partida contêm o mesmo número de átomos, e que estes não são constituídos por moléculas, dever-se-ia observar $N + O \rightarrow NO$. Ora, os trabalhos de Gay-Lussac mostram que se obtêm dois volumes de óxido.

Será necessário esperar que Avogadro e Ampère reexaminem o problema dos gases, e que uma distinção seja feita entre átomo e molécula, para que as relações simples observadas por Gay-Lussac possam ser compreendidas.

Amédée Avogadro propôs, em 1811, uma hipótese, chamada hoje «lei de Avogadro», segundo a qual volumes iguais de gases diferentes contêm o mesmo número de moléculas nas mesmas condições de temperatura e de pressão. Esta hipótese

será enunciada independentemente por André-Marie Ampère (1755-1836) em 1814. Avogadro faz doravante uma distinção entre aquilo a que nós chamamos átomo (que ele designa por: molécula elementar) e aquilo a que nós chamamos molécula (que ele designa por: molécula integrante). As partículas mais pequenas dos gases não são obrigatoriamente átomos, mas no caso do gás de um elemento dado, diatómicas. É preciso que haja divisão das moléculas de partida, a que Dalton chamava átomos, durante a reacção. Escrevemos, a partir de agora:



Entretanto, nem todos os elementos no estado gasoso são diatómicos. O vapor de mercúrio, por exemplo, é monoatômico. O fósforo é tetra-atômico. O comportamento de certos elementos não poderá, pois, interpretar-se no âmbito das concepções moleculares demasiado estritas de Avogadro. Este facto terá uma incidência sobre o cálculo dos pesos atômicos.

Segundo as leis volúmicas de Gay-Lussac e a hipótese de Avogadro, ressaltava que dois volumes de dois gases diferentes nas mesmas condições físicas, contendo cada um n moléculas, pesam os pesos p e p' dessas n moléculas. Os pontos p e p' são pois proporcionais aos pesos moleculares. Se considerarmos que as moléculas de gás são, por exemplo, todas diatómicas, ou todas as monoatômicas, etc., deveremos considerar que p e p' são proporcionais aos pesos atômicos. A relação dos pesos atômicos seria portanto igual à relação das densidades gasosas (massa por unidade de volume). Pelo facto de os elementos no estado gasoso não terem todos o mesmo número de átomos, a utilização desta lei conduzirá, por vezes, a pesos atômicos errados. Os investigadores, não compreendendo bem a diferença entre átomo e molécula, irão pouco a pouco desviar-se das noções corpusculares. Entre 1830 e 1840, e mesmo posteriormente, mas de modo menos agudo, o atomismo sofre um profundo eclipse. Uma outra teoria (ou método), a dos equivalentes, irá permitir fazer química, escrever fórmulas, sem se preocupar com problemas estruturais.

III — O método dos equivalentes ou método dos números proporcionais

Um elemento intervém sempre numa combinação química por múltiplos de uma quantidade ponderal de base, medida em função de referências. Esses pesos variam de um elemento

a outro, mas as quantidades de matérias que representam são equivalentes. São quantidades que podem eventualmente substituir-se de um elemento para outro se os elementos tiverem propriedades análogas. São quantidades que, mesmo que não se substituam, têm comportamentos idênticos perante a reacção química.

Simbolizava-se por meio de letras, as mesmas utilizadas para os átomos, os pesos equivalentes. Como eram definidos em princípio com a aproximação de um factor, os números utilizados para os fixar eram chamados: números proporcionais. A escrita já não representava uma estrutura. Constituíam um sistema de convenção baseado em resultados brutos. Era um suporte do espírito para codificar o empirismo. Faremos a exposição do método dos equivalentes sob a forma de alguns exemplos representativos.

A água é composta por hidrogénio e por oxigénio. A análise mostra que entra na sua constituição um peso de oxigénio oito vezes maior que o de hidrogénio. Retenhamos a água como corpo de referência para fixar os pesos equivalentes dos dois elementos H e O, um em relação ao outro. Esta referência não fixa senão a relação H/O. Fixemos agora, como referência dos pesos equivalentes, o do hidrogénio. Neste caso, o peso do oxigénio encontra-se fixado em 8. A letra H representará por convenção o peso unidade do hidrogénio, e a letra O o peso 8 de oxigénio. A fórmula da água escreve-se então HO. A fórmula utilizada é exacta, porque não faz mais do que transcrever o resultado de uma análise. A fórmula HO, pelo contrário, está errada no âmbito de uma teoria atômica porque a molécula de água não é composta apenas por dois átomos.

A água oxigenada, descoberta em 1818 por Louis-Jacques Thénard (1777-1857), cuja fórmula se escreve hoje H_2O_2 porque a molécula contém dois átomos de hidrogénio e dois átomos de oxigénio, conduz a um resultado de análise de: 16 g de oxigénio para 1 g de hidrogénio. Os equivalentes determinados com a água, $\text{H} = 1$ e $\text{O} = 8$, levam a considerar que há dois equivalentes de oxigénio para um de hidrogénio na água oxigenada. A fórmula deste corpo escreve-se pois HO_2 . Se em vez de água tomarmos a água oxigenada como referência, os equivalentes passam a ser $\text{H} = 1$, $\text{O} = 16$. A água oxigenada escreve-se HO, a água H_2). Com efeito, os químicos preferiram muitas vezes tomar o número arbitrário $\text{O} = 100$ como referência, o que fixa: $\text{H} = 12,5$. O problema complica-se quando intervém um maior número de elementos. O ácido nítrico pode assim escrever-se NO_3H , $\text{N}_2\text{O}_3\text{H}_2$,

NO_3H_2 $\text{N}_2\text{O}_9\text{H}$, etc., segundo o sistema de referência. Os químicos foram bastante prudentes para dar a compostos de propriedades químicas análogas fórmulas análogas. Esta convenção, que é por vezes atribuída a Auguste Laurent (1807-1853), porque a formulou em 1844, era na verdade implicitamente usada antes dele. Se o investigador encontra uma analogia entre as propriedades químicas do sulfureto de hidrogénio (hoje H_2S) e a água, deve propor fórmulas semelhantes. Se ele escrever HO, com O = 8, deverá igualmente escrever HS. O enxofre possui então o número proporcional 16, e é este valor que deve ser utilizado para estabelecer todas as fórmulas onde intervém este elemento. Os dois números, 8 para O e 16 para S, são verdadeiramente equivalentes. Com efeito, a água e o sulfureto de hidrogénio apresentam certas analogias químicas: 8 g de oxigénio têm o mesmo comportamento que 16 g de enxofre. Estes pesos representam quantidades de matéria intermutáveis.

Certas analogias evidentes vinham socorrer o químico. Havia elementos que possuíam tais similitudes que se podiam classificar em famílias, como, por exemplo, a dos halogéneos. Era então relativamente fácil fixar as fórmulas no interior de uma mesma família.

Para comparar elementos pertencentes a famílias diferentes, utilizava-se o isomorfismo descoberto em 1819 por Eilhard Mitscherlich (1794-1863). O isomorfismo, termo que vem do grego e significa «mesma forma», caracteriza o estado dos corpos que ostentam a mesma forma cristalina. Estes corpos são susceptíveis de se substituírem em quaisquer proporções, formando sempre cristais isomorfos. Assim, Mitscherlich constatou que os fosfatos e os arseniados de uma mesma base são isomorfos. Ora, as suas fórmulas são análogas. Generalizou-se: corpos isomorfos devem ter fórmulas semelhantes se bem que alguns dos seus elementos pertençam a famílias diferentes.

IV — Retorno ao atomismo

Stanislao Cannizzaro (1826-1910) exerceu uma influência decisiva no sentido de uma clarificação das ideias. Ele publicou em 1858 *Sunto di un corso di filosofia chimica*. Este trabalho só em 1860 chama a atenção, quando os principais químicos da época se reuniram em Karlsruhe para harmonizar as suas concepções. Cannizzaro pôde então difundir as suas ideias e mostrar o interesse das concepções de Avogadro

quanto à estrutura das moléculas e ao cálculo dos pesos moleculares.

Avogadro tinha admitido que as relações das massas das moléculas são as mesmas que as das densidades dos diferentes gases correspondentes. Tomou-se consciência de que as excepções se podiam explicar, se se considerasse que as moléculas formadas por um só elemento, no estado gasoso, não comportam obrigatoriamente o mesmo número de átomos de um elemento para outro.

Graças a Cannizzaro, e a um reexame das hipóteses atómicas, foi possível impor-se progressivamente uma visão mais clara da estrutura dos corpos. Fez-se a diferença entre átomo e molécula de um corpo simples. Admitiu-se que as partículas de gás podem dissociar-se quando entram em combinação, uma vez que elas são frequentemente constituídas por vários átomos. Já não se devia chamar obrigatoriamente átomo à mais pequena entidade de um corpo químico. O atomismo e a noção de molécula que dele decorre desenvolveram-se, portanto, depois de 1860. Esse desenvolvimento tinha sido preparado, para além da contribuição de Cannizzaro, pelos esforços de Auguste Laurent e de Chales Gerhardt (1816-1856) que tinham usado as noções atomistas, pelo menos implicitamente, nos seus trabalhos de química orgânica. Charles-Adolphe Wurtz (1817-1884) fez igualmente muito, graças à clareza e ao entusiasmo das suas interpretações, para a difusão da teoria atómica.

As noções de «pesos atómicos» e de «pesos equivalentes» juntaram-se. Esta similitude era, aliás, pressentida desde há muito tempo. Os pesos equivalentes não são, com efeito, senão uma medida empírica das descontinuidades da matéria, a consequência macroscópica da estrutura atómica.

Depois de a teoria atómica ter sido reconhecida, os químicos irão poder interessar-se pelas estruturas que os átomos formam entre si no seio da molécula. Este facto levará à compreensão do fenómeno de isometria e de certas propriedades ópticas devidas ao arranjo espacial dos átomos. No séc. XX sobretudo os progressos do atomismo irão permitir compreender a ligação química. Entretanto, o químico, nesta segunda metade do séc. XIX, não pôe a si próprio a questão de saber se o próprio átomo possui uma estrutura. Esta partícula é sempre suposta ser indivisível como o seu nome indica, embora a noção de indivisibilidade tenha perdido um pouco da sua força, uma vez que a mais pequena entidade de um corpo químico pode por vezer dissociar-se. Teria o «átomo químico» propriedades particulares? O escolho foi evitado chamando-se a este

átomo químico: molécula. Serão os físicos que irão pôr o problema da estrutura do átomo. O estudo das descargas eléctricas em gases a baixa pressão irá levá-los a observar uma partícula de matéria, portadora de uma carga eléctrica negativa (electrão). J.-J. Thomson (1856-1940) mediou em 1897 a relação da carga sobre a massa dessa partícula (e/m). A medida da sua carga eléctrica permitia avaliar, conhecendo-se e/m , a sua massa. Esta era muito pequena. Medidas mais precisas mostraram mais tarde que a sua massa é 1835 vezes mais fraca do que a do átomo de hidrogénio, todavia o mais leve dos átomos. Esta partícula não podia ser um ião, átomo carregado electricamente. Ora, não sendo a matéria constituída senão por átomos, era necessário que o próprio electrão fosse proveniente do átomo. Este possuía, pois, uma estrutura que se podia cindir. Se bem que permanecesse a mais pequena partícula de um elemento dado, o átomo usurpava doravante o seu nome.

V — *Oposição ao atomismo no séc. XIX*

Habitados a raciocinar em termos de estrutura atómica, compreendemos mal por vezes porque é que o atomismo teve tantas dificuldades em impor-se. Haveria a tendência para considerar como retrógrada a atitude dos químicos que criticaram, em completa boa fé, uma teoria que se irá depois revelar tão frutuosa. Os seus argumentos não eram negligenciáveis. Estes opositores desempenharam também um papel clarificador e salutar.

Lembremos, aliás, que nem a noção de átomo, nem mesmo a sua identidade que reside no carácter de indivisibilidade, decorrem directamente da experiência química¹. É, ao princípio, uma noção saída das especulações intelectuais dos filósofos gregos para acalmar as angústias do homem.

O empirismo que se manifesta na teoria dos equivalentes não é, pois, um recuo conceptual em relação à teoria atómica uma vez que esta não se impunha, nem por si mesma, nem através de verificações experimentais suficientemente directas e claras. Teoria atómica e teoria dos equivalentes eram dois termos de um alternativa. A primeira corresponde a uma op-

¹J. Pétreil (ver bibliografia) analisa muito bem os problemas postos no séc. XIX pelo atomismo em química. Encontraremos mencionados pela primeira vez, e desenvolvidos no seu livro, alguns dos temas que abordamos na última parte deste capítulo.

ção teórica e de natureza quase filosófica; a segunda é uma opção pragmática, e é o triunfo do empirismo positivista. A teoria dos equivalentes permitiu à química existir no plano experimental e preparar o terreno sobre o qual a teoria atómica se poderá desenvolver quando os químicos tiverem posto ordem nas suas ideias.

Se, no início do séc. XIX, a oposição ao atomismo não é obrigatoriamente uma atitude passadista — recordemos, aliás, que o corpuscularismo já era admitido no séc. XVIII — e se os resultados são frequentemente positivos pelo aprofundamento da sua teoria que impõe aos atomistas, devemos contudo sublinhar que essa posição nem sempre tem as suas origens numa vontade de clarificação. O materialismo das teorias epicuristas podia, por si mesmo, suscitar reticências; também o descontínuo, que parece, à primeira vista, mais artificial que o contínuo, desagrade aos espíritos formados no molde do pensamento aristotélico.

EMERGÊNCIA DA QUÍMICA ORGÂNICA

A química orgânica era, no início do séc. XIX, um domínio quase desconhecido. Naturalmente, as descobertas de corpos orgânicos tinham-se acumulado desde a Idade Média. Mas o que se tinha observado era muito pouco comparado com o que a natureza produz. Não existia nenhum conhecimento real da composição química dos corpos que se tinham isolado. Nada se sabia *a posteriori* acerca das relações que podiam existir de um corpo a um outro. Faltavam ao químico as chaves necessárias ao estudo da química orgânica. Logo que ele as tiver descoberto, o desenvolvimento desta disciplina far-se-á com uma rapidez surpreendente.

I — Atrasos no desenvolvimento da química orgânica

Atribui-se geralmente a uma espécie de peso filosófico o atraso que o químico teria tido no estudo dos corpos orgânicos. Existia, de facto, uma concepção vitalista que conseguiu limitar os entusiasmos. Examiná-la-emos. Mas, a par de razões filosóficas, outras há, estritamente técnicas, e que não sofrem «nuances».

1. Origens técnicas do atraso — Os corpos orgânicos são essencialmente compostos por carbono, por hidrogénio, por azoto e por oxigénio. O conhecimento do elemento carbono remonta à pré-história. O hidrogénio é descoberto em 1765, o oxigénio e o azoto entre 1772 e 1775. Antes de 1780, nenhuma química orgânica podia pois tecnicamente existir. O seu nascimento estava ligado ao próprio desenvolvimento da química mineral de que dependia a descoberta dos elementos H, N e O.

Os compostos que sintetizavam os seres vivos são muito frágeis. Para os estudar, era necessário que fossem desenvolvidos métodos menos brutais que os utilizados em química mineral (por exemplo, calcinação). Desde 1810-1815, alguns químicos aquecem as substâncias orgânicas na presença de um oxidante e caracterizam os gases formados por absorção e reacção selectiva. Justus Liebig (1803-1873) irá desenvolver, um pouco mais tarde, um método que utilizava o óxido de cobre (CuO), o qual virá a tornar-se o método clássico de análise.

2. Origens filosóficas do atraso — Os cientistas pensavam, no princípio do séc. XIX, que os corpos «orgânicos» não podiam ser produzidos senão pelos «organismos» vegetais ou animais. Estes, com efeito, teriam possuído uma força especial, própria da vida. O químico não estava em condições de insuflar, durante uma síntese, aos elementos inanimados, a força vital que lhes faltava. Este pensamento vitalista impregnava já a obra alquímica; qualquer transformação era de natureza biológica: os metais podiam estar doentes ou de boa saúde.

Os químicos irão provar experimentalmente que são capazes de fazer o que a natureza faz. Em 1828, Frédéric Wöhler (1800-1822) produz ureia, a partir de substâncias consideradas minerais (cloreto de amónio, cianeto de prata).

Uma série de investigações efectuadas entre 1843 e 1845 aproximadamente, por Hermann Kolbe (1818-1884) mostrou que a síntese total do ácido acético ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$), constituinte fundamental do vinagre, era possível. Kolbe conseguiu produzir ácido tricloracético ($\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$). Ora, Melsens tinha transformado, em 1842, ácido tricloracético em ácido acético. Os trabalhos de Kolbe traziam o elo que faltava. Marcellin Berthelot (1827-1907) realizou toda uma série de experiências a partir de 1854. Retém-se geralmente a síntese total do acetileno efectuada nos anos de 1862-1863. O acetileno era produzido estabelecendo um arco eléctrico entre dois eléctrodos de carbono no seio de uma atmosfera de hidrogénio. Em 1866, Berthelot obteve, por aquecimento, a polimerização do acetileno em benzeno. Desde meados do século que não existem mais dúvidas de que os argumentos dos vitalistas tinham perdido a sua força.

II — Dos radicais à noção de valência

1. A teoria dos radicais — A noção de radical aparece em química orgânica em finais do séc. XVIII. Um radical é um

grupo de equivalentes de vários elementos, ou um grupo de átomos segundo a terminologia, que se transporta sem alteração de um composto para um outro, como um indivíduo determinado. A primeira prova clara da existência de um radical data de 1815, quando Gay-Lussac produziu um gás que recebeu o nome de cianogénio: $(\text{CN})_2$. Nas reacções em que este gás intervinha, o agrupamento CN agia como um todo. Reencontrava-se não dissociado nos corpos obtidos. O radical benzoil, que hoje escrevemos $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ ou φCO , verificou-se estar, também ele, na base de toda uma série de derivados (Wöhler e Liebig, 1832). Liebig apercebeu-se que o álcool e o éter comportavam um grupo comum de elementos: o radical etilo C_2H_5 (1834). A este radical etilo veio juntar-se o radical metilo CH_3 , que Dumas e Péligot puseram em evidência em 1834-1836. A existência de álcool metílico a par de álcool etílico (que se escrevem hoje respectivamente: CH_3OH e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) irá permitir destacar em seguida a noção de grupo funcional — trata-se aqui da função álcool OH — atribuindo uma especificidade aos corpos que contêm este grupo. Liebig contribuiu, em 1838, para o esclarecimento destas ideias, se bem que, por volta de 1840, a teoria dos radicais estivesse estabelecida. Mas, não tendo sido formulada mais cedo, a inalterabilidade do radical ia ter de se alterar sob a influência da noção de substituição, que aparece também entre 1835 e 1840.

2. A teoria da substituição — Em 1834, Dumas observou que o cloro, na sua acção sobre o álcool, pode substituir-se ao hidrogénio. Não foi ele o primeiro a ter observado um tal fenómeno, mas foi ele que sistematizou as observações numa «teoria da substituição». Segundo esta teoria, uma substância pode perder o seu hidrogénio numa reacção. Cada átomo perdido é substituído por um átomo de cloro, de bromo ou de iodo.

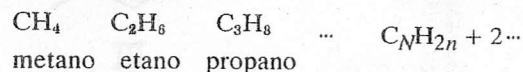
Gerhardt descobriu, em 1839, um processo de reacção complementar da substituição. Tratava-se da eliminação de uma parte de cada composto de partida num composto simples, combinando-se os «resíduos» entre si (por exemplo, $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{NO}_3\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ em notação actual; há eliminação de água, é uma condensação).

O aperfeiçoamento que a teoria da substituição trazia à noção de radical teve de se impor com o apoio vigoroso de Laurent, contra a autoridade de Berzelius. Este tinha emitido uma teoria (1814), dita «teoria dualística» ou «electroquímica», segundo a qual os átomos têm uma polaridade marcada e definitiva. Berzelius pensa que um átomo de hidrogénio é po-

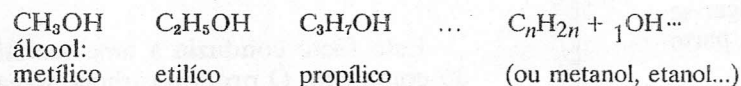
sitivo, um átomo de cloro é negativo. É difícil admitir nestas bases que um átomo de cloro possa substituir um átomo de hidrogénio. Berzelius teve de elaborar fórmulas moleculares muito complicadas para dar conta das transformações químicas sem fazer intervir substituições. Apesar da sua oposição, a acumulação de provas experimentais em favor da substituição acabou por convencer todos os químicos.

O facto de grupos de átomos, ou de conjuntos de equivalentes, adquirirem uma identidade no interior da molécula, mesmo que essa identidade possa ser modificada, alterada pela substituição, tornava necessário um sistema de classificação. Era preciso ordenar os grupos de radicais para ser possível tornar bem visíveis as leis de combinação que existiam entre si. Gerhardt elaborou a noção de série homóloga, em 1844-1845.

3. As séries homólogas — Numa mesma série são agrupados corpos que não diferem uns dos outros senão por um ou vários agrupamentos CH_2 . As fórmulas variam regularmente numa série, tornando-se cada vez mais complexas. Todos estes corpos têm propriedades químicas semelhantes. Citaremos o exemplo bem conhecido dos alcanos:



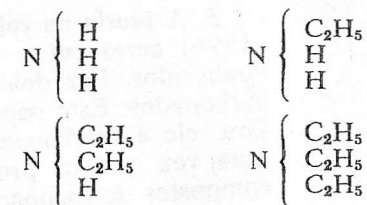
e estes dois álcoois:



Uma tal classificação em séries permite referenciar os corpos que faltem numa série, prever-lhes as propriedades e procurar isolá-los. Pode-se igualmente estudar o comportamento de toda uma família através de um dos corpos que a constituem. Gerhardt não pensava que o conhecimento do arranjo dos átomos numa molécula nos fosse acessível pela experiência. É, não obstante, uma teoria em cujo desenvolvimento ele teve um papel preponderante, a «teoria dos tipos», que ia dar à «valência». Ora, a valência conduzirá à noção espacial de tetraedricidade do carbono, base da estrutura molecular.

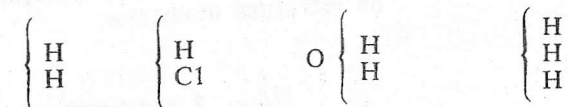
4. A teoria dos tipos — A teoria dos tipos implica que as substâncias orgânicas derivam de moléculas que são «tipos»

de base. Estes tipos de base são corpos simples (por exemplo, H_2) ou corpos compostos mas constituídos por poucos átomos (por exemplo, NH_3). Por substituição de um ou vários dos seus átomos através de radicais, podemos obter uma série de compostos ligados ao tipo de base. Assim, August Wilhelm von Hofman (1818-1892) mostrou, em 1850, que todos os átomos de hidrogénio do amoníaco podem ser substituídos pelo radical etilo, conduzindo assim as três outras aminas:

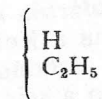


O tipo água saiu dos trabalhos de Alexander Williamson (1824-1904). Este mostrou, em 1850-1852, que o álcool pode ser ligado à água se retirarmos um dos hidrogénios da água para o substituímos pelo radical etilo: C_2H_5 . O éter é água na qual foram substituídos os dois hidrogénios: HOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Williamson ligou ao tipo água o ácido acético ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$), que se pode explicitar sob a forma $\text{C}_2\text{H}_3\text{OOH}$ para fazer realçar o oxigénio do tipo. Este facto permitiu-lhe prever a existência do anidrido acético ($\text{C}_2\text{H}_3\text{OOOC}_2\text{H}_2$, quer dizer $[\text{CH}_3\text{CO}]_2\text{O}$), que Gerhardt preparou efectivamente em 1852.

Em 1853, Gerhardt formalizou todas estas observações de modo teórico ligando o conjunto dos compostos orgânicos a quatro tipos:



Ao primeiro, Gerhardt liga o etano:



ao tipo água, as bases (por exemplo, KOH).

Havia nesta teoria qualquer coisa de arbitrário. Com efeito, embora pertencendo ao mesmo tipo, um anidrido e um éter têm propriedades químicas muito diferentes. Além do mais, a teoria não propunha nenhuma hipótese acerca do

que podia ligar os radicais ao átomo que estava na base do tipo. O papel que entretanto este átomo desempenhava era sempre implicitamente sublinhado. O oxigénio no tipo água está sempre unido a dois radicais. O azoto no tipo amoníaco está unido a três. Podia-se, portanto, notar uma constância no número de ligações que o átomo do tipo pode estabelecer com outros, uma constância da sua «valência», isto é, do que ele valia. Tratava-se de uma noção importante que iria desenvolver-se.

5. A teoria da valência — Friedrich August Kekulé (1829-1896) acrescentou o tipo metano, em 1857, aos tipos já conhecidos. Fez dele no ano seguinte o tipo dos compostos carbonados. Este papel do metano tinha escapado a Gerhardt. Ora, ele é fundamental no âmbito de uma teoria dos tipos, uma vez que os produtos orgânicos são em grande parte compostos de carbono e de hidrogénio.

O carbono é pois relativamente tetravalente, uma vez que se pode unir a quatro átomos de hidrogénio, ou a quatro outros radicais. Também se podia dizer «tetratómico», porque equivalente a quatro átomos de hidrogénio, donde ainda a utilização do termo «atomicidade» de um elemento.

Kekulé nota que, quando o carbono se une a um elemento bivalente («diatómico»), ele não se une senão com dois átomos desse elemento. Esta observação conduziu à noção de ligação múltipla. Kekulé emitiu também a seguinte hipótese, que ia ser decisiva para a compreensão da estrutura dos compostos orgânicos: os átomos de carbono podem ligar-se uns aos outros e satisfazer assim reciprocamente uma parte das suas afinidades.

Com estas novas ideias, uma grande parte do edifício conceptual estava em condições de permitir a representação da estrutura molecular.

III — A representação da molécula orgânica

1. A molécula de benzeno — O benzeno (C_6H_6) punha um problema a Kekulé. Na verdade, era necessário explicar que os seis carbonos, apesar da sua tetravalência, não estão unidos senão a seis átomos de hidrogénio. A molécula devia apresentar uma estrutura muito densa. Em 1865, ele sugeriu uma estrutura em cadeia fechada: os átomos de carbono estão ligados entre si dois a dois. Seis valências estão livres para uma troca com seis hidrogénios. Esta estrutura, repre-

sentou-a ele (1866) com ligações simples e duplas em alternância (I), modelo que se escreverá em seguida segundo a fórmula (II). A representação do benzeno estava entretanto errada pela existência de um só derivado com duas substituições vizinhas, enquanto que se podiam escrever dois: (III) e (IV). Num dos casos, os substituintes estão separados por uma dupla ligação, no outro, por uma ligação simples. Kekulé admitiu (1872) que todas as ligações entre os carbonos são, de facto, idênticas. Para explicar tal identidade, ele fez intervir oscilações em torno do ciclo entre as simples e as duplas ligações.

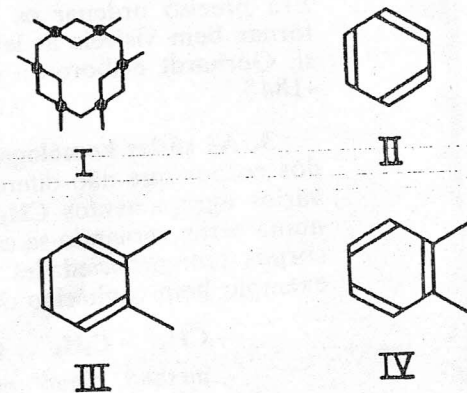


Fig. 3.

Este facto conduziu a uma sucessão de fases na estrutura do composto. O próprio carbono tomava parte no movimento. O processo é complicado mas prefigura a teoria moderna da ressonância e da deslocalização dos electrões. As fórmulas cíclicas de Kekulé iam permitir resolver alguns fenómenos de isomeria.

2. A isomeria — Embora tivesse havido observações anteriores são os trabalhos de Liebig sobre o fulminato de prata ($AgOCN$) e os de Wöhler sobre os cianetos, efectuados ambos por volta de 1822-1824, que são em geral citados a propósito do fenómeno de isomeria. Cianato de prata e fulminato de prata, se bem que possuindo ambos a mesma fórmula de composição, não têm, todavia, as mesmas propriedades. Sabe-se posteriormente que tal facto resulta de uma disposição diferente dos átomos na molécula. Em 1831, Berzelius chamou a semelhante fenómeno «isomeria» ($\iota\sigma\varsigma$ = igual, $\mu\epsilon\rho\iota\varsigma$ =

partes). Esta isomeria manifesta-se nos derivados do benzeno, por exemplo (em notação contemporânea):

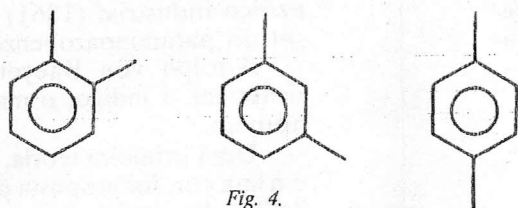


Fig. 4.

As fórmulas planas saídas dos trabalhos de Kekulé dão uma boa representação destas três moléculas diferentes.

A existência de uma dupla ligação na molécula de etileno e de uma tripla ligação no acetileno tinha sido reconhecida desde 1861 por Loschmidt, depois de Erlenmeyer (1862) e Wilbrand (1865). Cada um propôs um modo de escrever as fórmulas. Mas Alexander Crum Brown (1838-1922) propôs um sistema mais simples (1864). Em 1866, ele escreveria, por exemplo, juntamente com Frankland:

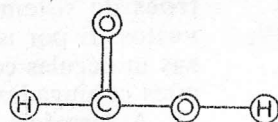
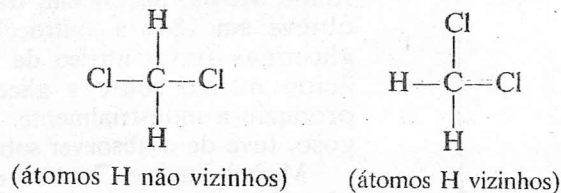


Fig. 5.

Omitiram-se quase logo os círculos e estas fórmulas passaram a ser de uso geral. As representações planas, entretanto, depressa iriam mostrar os seus limites. Sabe-se que elas fazem aparecer falsas isomerias. Existe um único diclorometano, mas podemos escrever duas fórmulas isómeras:



Este modo de escrita também não permite dar conta das isomerias ópticas.

Lembremos que os vectores eléctrico e magnético da luz, ortogonais entre si, vibram em todas as direcções de um plano

perpendicular ao raio luminoso. Quando cada um deles não vibra senão numa única direcção do plano, diz-se que a luz é polarizada. Chama-se plano de polarização o plano que contém a direcção do raio e a do vector eléctrico. Quando uma luz polarizada atravessa as soluções de certos corpos orgânicos (açúcar de cana, por exemplo), o plano de polarização toda, em relação à sua direcção primitiva, alguns graus para a direita ou para a esquerda. Este «poder rotatório» tinha sido estudado por Biot de 1815 a 1835 aproximadamente.

Quando Louis Pasteur (1822-1895) se interessou por este problema em 1848, muitas observações tinham sido feitas. Assim, a actividade óptica do quartzo tinha sido ligada à forma dos seus cristais. Podíamos separar estes em dois grupos, sendo uns como que a imagem dos outros num espelho. Pasteur conseguiu separar à mão, após cristalização lenta, os dois tipos de cristais do tartarato duplo de sódio e de amónio. As duas soluções faziam girar o plano de polarização em sentido inverso, e a sua mistura era inactiva. A diferença de simetria nos cristais, que provocava um comportamento diferente em relação à luz polarizada devia-se a uma diferença de simetria na própria molécula, já que a propriedade se conservava em solução.

J.-A. Le Bel (1847-1939) e J.-H. Van't Hoff (1852-1911) precisaram em 1874 e 1875 a natureza do fenómeno de simetria que estava na origem do poder rotatório. Van't Hoff tratava a questão de maneira menos abstracta, mas menos geral, que Le Bel. A isomeria óptica era explicável se se considerasse que as quatro valências do carbono eram dirigidas no espaço para os quatro vértices de um tetraedro, estando o carbono ao centro.

O carácter tetraédrico do carbono permite escrever, se se considerar, por exemplo, o ácido láctico ($\text{CH}_3\text{CH}[\text{OH}]\text{CO}_2\text{H}$), duas fórmulas (o carbono central no interior do tetraedro não está representado):

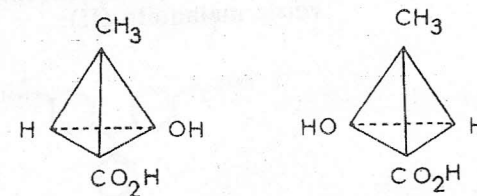


Fig. 6.

Estas duas fórmulas são imagens uma da outra num espelho. Não podem coincidir senão como a luva de uma mão di-

reita com uma da mão esquerda. Estes dois ácidos têm uma acção oposta sobre o plano da luz polarizada. Eles contêm um carbono «assimétrico». São dois «isómeros ópticos». Inversamente, se dois substituintes ou mais forem idênticos, os modelos serão sobreponíveis. Há uma única representação. A ausência de assimetria impede a actividade óptica:

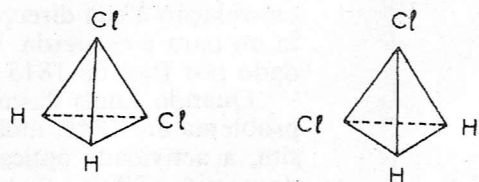


Fig. 7.

IV — A química orgânica prática

Os produtos orgânicos foram primeiro preparados no princípio do séc. XIX, pouco a pouco, sem que existisse qualquer método geral de síntese. Só depois de 1850 é que os métodos de investigação se sistematizaram. O emprego de metais como catalisadores espalhou-se no final do século.

Os progressos em síntese permitiram, depois de 1840, preparar um grande número de corantes a partir, em primeiro lugar, de produtos contidos no alcatrão da hulha. A anilina (ϕNH_2) esteve na base de um grande número de cores. William Henry Perkin (1838-1907) desenvolveu esta química em Inglaterra e obteve por exemplo, em 1856, a malveína por acção de bicromato e de ácido sulfúrico sobre anilina bruta (contendo toluidinas). Mais tarde, por volta de 1870, a Badische Anilin-und Sodafabrik preparou toda uma série de corantes que foram muito utilizados. Citemos, a título de exemplo, tal como os podemos representar hoje, o violeta cristal (I) e o verde malaquite (II):

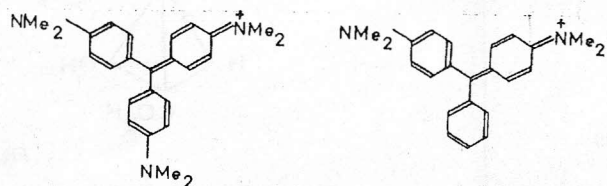


Fig. 8.

Os compostos diazóicos, obtidos por acção do ácido nítrico sobre aminas aromáticas, permitiram preparar, a partir de 1859, um grande número de corantes. O primeiro corante azóico industrial (1861) foi o «amarelo de anilina», que é um sal do paraminoazobenzene $\phi \leftarrow \text{N} = \text{N} - \phi - \text{NH}_2$.

Adolph von Baeeyer (1835-1917) conseguiu, em 1883, sintetizar o índigo, o mais antigo dos corantes utilizados pelo homem.

Uma primeira teoria, que ligava a constituição das moléculas e a sua cor, foi proposta por Otto Nikolaus Witt (1853-1915) em 1876. Segundo esta teoria, os compostos corados devem comportar determinados grupos de átomos (cromóforos) tais como NO_2 , $-\text{N} = \text{N}-$, $\text{C} = \text{O}$. Embora coradas, estas moléculas não são corantes porque elas não têm nenhuma afinidade para os tecidos. É também necessária a presença de grupos tais como OH , NH_2 para essa fixação, chamados auxocromos, porque modificam igualmente a absorção do cromóforo.

Sabe-se hoje, desde o desenvolvimento da teoria dos «orbitais moleculares» ou do «electrão livre», que o comprimento de onda de absorção de uma molécula é tanto mais deslocado para o vermelho (cujo corpo parece mais azul) quanto os electrões do sistema π se podem deslocalizar sobre espaços mais vastos. É por isso que os corantes orgânicos são sempre grossas moléculas comportando um grande número de duplas ligações conjugadas.

A farmácia aproveitou muito como domínio dos métodos de síntese. Em 1895, Kolbe preparou o ácido salicílico que haveria de se revelar eficaz contra os reumatismos. A aspirina, ou ácido acetilsalicílico, foi reconhecida como febrífugo e analgésico no final do século, substituindo o acetanilido, já usado para este fim. Prepararam-se também hipnóticos (1866), como o sulfonal, bem como sacarina (1879), etc.

A química dos explosivos tinha evoluído pouco desde a Idade Média. Schönbein, tratando celulose com ácido nítrico, obteve em 1846 a «nitrocelulose». Sobrero preparou «nitroglicerina» (ester nítrico de glicerol) em 1847, por acção do ácido nítrico sobre a glicerina. Nobel, a partir de 1862, produziu-a industrialmente. Para estabilizar este líquido perigoso, teve de o absorver sobre sílica porosa. Foi a «dinamite».

Michel-Eugène Chevreul explicou em 1816 a natureza do sabão. Este corpo é obtido por acção de uma base sobre um ácido gordo natural (exemplo: ácido esteárico, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$). Ele é o sal de um ácido gordo. Os trabalhos de Chevreul acerca da constituição dos corpos gordos levaram à substituição da antiga vela de sebo pela vela de estearina.

Citemos ainda duas realizações que tiveram uma grande incidência sobre a vida quotidiana. O «*extracto de carne*», bem conhecido de todas as cozinheiras, foi preparado por um químico de que já falámos: Liebig. Este *extracto* continua a ter o nome do seu inventor. Finalmente, a iluminação pública a gás desenvolveu-se em França depois de 1815. Philippe Lebon (1769-1804) tinha sido, em finais do séc. XVIII, um pioneiro na produção do gás de iluminação obtido por destilação da madeira. Em Inglaterra, país rico em hulha, o gás era preparado a partir deste mineral.

O florescimento prodigioso da química orgânica reside no facto de ela ter despertado tarde no horizonte da ciência. Ela beneficiou, pois, dos conhecimentos gerais de química, e sobretudo das estruturas mentais, dos métodos de pensamento de tipo científico que, de Tales à Renascença, levaram mais de dois milénios a elaborar-se. A química mineral serviu, pelo contrário, de suporte à constituição desses métodos científicos. O seu desenvolvimento sofreu portanto os incidentes das controvérsias filosóficas. O carácter agitado da química orgânica não se encontrará no séc. XIX em química mineral, ciência de aspecto mais calmo, ciência mais madura. Ela procederá, entre outras coisas, à ordenação dos seus conceitos. Deste modo, os químicos produzirão classificações conducentes ao quadro periódico de Mendeleiev, cujo valor heurístico se irá revelar de enorme importância.

ESTRUTURAÇÃO DA QUÍMICA MINERAL E NASCIMENTO DA QUÍMICA-FÍSICA: O PROBLEMA DA REACTIVIDADE

O investigador, no decurso do séc. XIX, tenta ordenar o conhecimento bruto que uma actividade particularmente intensa lhe dá da matéria. Ele quer compreender as leis que regem os processos químicos, a fim de dominar a sua evolução. Em química mineral, ou antes, inorgânica, ele tenta, para prever a reactividade, classificar os elementos segundo as suas propriedades, com o fim de pôr em evidência as analogias e de as codificar. Ele vai utilizar frequentemente para estas pesquisas sobre a reactividade, seja em química mineral ou em todos os outros domínios, os métodos da física, desenvolvendo assim a química-física.

I — A classificação dos elementos: estruturação da química mineral

Os alquimistas conheciam dez elementos: carbono, ouro, prata, cobre, chumbo, enxofre, estanho, ferro, mercúrio e antimónio. No séc. XIII será descoberto o arsénico, no séc. XVII o fósforo. Vinte e um elementos mais serão isolados durante o séc. XVIII, 47 durante o séc. XIX, e 16 durante a primeira metade do séc. XX. Outros, depois, foram descobertos. Neste momento, têm para nós um mero interesse anedótico.

Os alquimistas procediam a uma classificação dos metais fundada na sua alterabilidade. Classificação semelhante podia ser obtida, no séc. XVIII, utilizando a afinidade resultante de uma atracção entre as partículas. Berzelius porá em evidência uma ordem análoga com as forças electromotrizes das pilhas

eléctricas. É, no entanto, J. W. Döbereiner (1780-1849) quem abrirá via, em 1817 e 1829, a uma classificação mais geral de todos os elementos.

No que se segue utilizaremos, para simplificar a exposição, os termos contemporâneos de «massa atómica» em vez de peso atómico e peso equivalente, e ainda outros que os respectivos investigadores tenham utilizado no âmbito das concepções atómicas ou do método dos equivalentes.

Döbereiner relacionou massas atómicas e propriedades químicas. Verificou que a massa atómica do estrôncio, cujas propriedades químicas se assemelham às do cálcio e do bário, é a média das massas atómicas dos dois outros elementos. Com efeito, Ca = 40, Sr = 88, Ba = 137. O mesmo fenómeno se observava com o cloro, o bromo, o iodo (Cl = 35,5, Br = 80, I = 127) bem como o enxofre, o selénio e o telúrio (S = 32, Se = 79, Te = 128). Cada uma destas «tríades» se integrou em seguida numa família química portadora de um número maior de elementos. Pareciam mostrar que existe uma lógica na repartição das massas. John A. Newlands (1838-1898) constata que, se se organizarem os elementos na ordem crescente das suas massas atómicas, o oitavo, partindo de um de entre eles, aparece como a repetição do primeiro, à semelhança da oitava nota num oitavo de música. Foi a «lei das oitavas» (1864-1865).

A história reteve mais particularmente as classificações de Julius Lothar Meyer (1830-1895) e de Dimitri Mendeleiev (1834-1907) publicados quase ao mesmo tempo pelos dois químicos. Em particular a contribuição de Mendeleiev (1869) foi realizada com uma visão bastante mais ampla que tudo aquilo que tinha até então sido proposto.

Mendeleiev considera como uma lei da natureza o facto de as propriedades dos elementos dependerem de forma periódica das suas massas atómicas. O sábio russo dispõe em primeiro lugar as famílias químicas horizontalmente (quadro I). Mais tarde, classifica-as verticalmente, forma que conservamos nas representações actuais. Mendeléiev ordena então 63 elementos conhecidos segundo a ordem crescente das suas massas atómicas, mudando de linha por forma que aqueles cujo comportamento é semelhante sejam situados sobre uma mesma horizontal (hoje sobre uma vertical). As propriedades químicas, se bem que parecidas, variam assim regularmente no seio de uma mesma família.

Classificação dos elementos
segundo Mendeleiev em 1869

I	II	III	IV	V	VI
			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
			Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199
			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
H = 1			Zn = 65,2	Cd = 112	
	Be = 9,4	Mg = 24	? = 68	Ur = 116	Au = 197 ?
	B = 11	Al = 27,4	? = 70	Sb = 118	
	C = 12	Si = 28	As = 75	Sn = 122	Bi = 210
	N = 14	P = 31	Se = 79,4	Te = 128 ?	
	O = 16	S = 32	Br = 80	J = 127	
	F = 19	Cl = 35,5	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
Li = 7	Na = 23	K = 39	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		Ca = 40	Ce = 92		
		? = 45	La = 94		
		?Er = 56	Di = 95		
		?Yt = 60	Th = 118		
		?In = 75,6			

Para respeitar as analogias e a regularidade no crescimento das massas atómicas, Mendeleiev não hesita em deixar espaços livres (por exemplo: massas 45, 68 e 70). Ele supõe que elas correspondem a elementos por descobrir. Prevê as massas atómicas e as propriedades destes elementos desconhecidos por comparação com os valores observados para os elementos vizinhos. A massa 68 deve corresponder um corpo semelhante ao alumínio. Em 1875, descobre-se o gálio, que confirma este critério. O escândio de massa 45 é encontrado em 1879, e o germânio de massa 73 é encontrado em 1885. Tratava-se de um grande sucesso para as concepções de Mendeleiev. A descoberta dos gases raros entre 1894 e 1898 por W. Ramsay (1852-1916) conduziu ao crescimento de uma coluna suplementar.

Embora ordene os elementos por massas crescentes, Mendeleiev coloca o telúrio (Te = 128) antes do iodo (I = 127) a fim de que o iodo se integre na família dos alógenos, cujas propriedades possui, e o telúrio na do oxigénio. Esta fuga à regra foi justificada a seguir, logo que os físicos deixaram de ter dúvidas acerca da estrutura íntima do átomo.

Sabemos hoje, de facto, que as propriedades químicas dos elementos não dependem directamente da massa dos seus átomos, mas do número de electrões que envolvem os núcleos destes. O núcleo, dada a neutralidade eléctrica do átomo, contém um número de protões, partículas positivas, igual ao

Tabela Periódica dos Elementos
Estado actual

1	I _A	1 H 1,00797 hidrogénio	II _A	III _A	IV _A	V _A	VI _A	VII _A	VIII	I _B	II _B	III _B	IV _B	V _B	VI _B	VII _B	O		
2		3 Li 6,939 lítio	4 Be 9,0122 berílio									5 B 10,811 boro	6 C 12,01115 carbono	7 N 14,0067 azoto	8 O 15,9994 oxigénio	9 F 18,9984 flúor	10 Ne 20,179 néon		
3		11 Na 22,9898 sódio	12 Mg 24,305 magnésio									13 Al 26,9815 alumínio	14 Si 28,086 silício	15 P 30,9738 fósforo	16 S 32,064 enxofre	17 Cl 35,453 cloro	18 Ar 39,948 árgon		
4		19 K 39,102 potássio	20 Ca 40,08 cálcio	21 Sc 44,956 escândio	22 Ti 47,90 titânio	23 V 50,942 vanádio	24 Cr 51,996 cromio	25 Mn 54,938 magnésio	26 Fe 55,847 ferro	27 Co 58,9332 cobalto	28 Ni 58,71 níquel	29 Cu 63,546 cobre	30 Zn 65,37 zinco	31 Ga 69,72 gálio	32 Ge 72,59 germânio	33 As 74,9216 arsénio	34 Se 78,96 selénio	35 Br 79,904 bromo	36 Kr 83,80 cripton
5		37 Rb 85,47 rubídio	38 Sr 87,62 estrôncio	39 Y 88,905 ítrio	40 Zr 91,22 zircónio	41 Nb 92,906 nióbio	42 Mo 95,94 molibdénio	43 Tc 101,07 tecnécio	44 Ru 101,07 rútenio	45 Rh 102,905 ródio	46 Pd 106,4 paládio	47 Ag 107,868 prata	48 Cd 112,40 cádmio	49 In 114,82 índio	50 Sn 118,69 estanho	51 Sb 121,75 antimónio	52 Te 127,60 telúrio	53 I 126,9044 iodo	54 Xe 131,30 xénon
6		55 Cs 132,905 césio	56 Ba 137,34 bário	57 La 138,91 lantânio	72 Hf 178,49 hafnio	73 Ta 180,948 tântalo	74 W 183,85 tungsténio	75 Re 186,2 rénio	76 Os 190,2 ósio	77 Ir 192,2 íridio	78 Pt 195,09 platina	79 Au 196,967 ouro	80 Hg 200,59 mercúrio	81 Tl 204,37 talho	82 Pb 207,19 chumbo	83 Bi 208,980 bismuto	84 Po (209) polónio	85 At (210) astatino	86 Rn (222) radão
7		87 Fr (223) frâncio	88 Ra 226 rádio	89 Ac 227 actínio	104 Unq (261) (unilquádio)	105 Unp (262) (unilpénio)	106 Unh (263) (unilhénio)												

Massas atómicas relativas; referentes a ¹²C = 12.

* Lantânio 57 a 71: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.
* Urânio 92 a 95: U, Np, Pm, Am.
*** Cúrio 96 a 103: Cm, Bk, Cf, Es, Hm, Md, No.

Número atómico	Símbolo	Nome
30 Zn		
63,37		
65,37		
66,93		
68,93		
70,90		
72,91		
74,92		
76,93		
78,94		
80,94		
82,91		
84,91		
86,91		
88,91		
90,91		
92,91		
94,91		
96,91		
98,91		
100,91		
102,91		
104,91		
106,91		
108,91		
110,91		
112,91		
114,91		
116,91		
118,91		
120,91		
122,91		
124,91		
126,91		
128,91		
130,91		
132,91		
134,91		
136,91		
138,91		
140,91		
142,91		
144,91		
146,91		
148,91		
150,91		
152,91		
154,91		
156,91		
158,91		
160,91		
162,91		
164,91		
166,91		
168,91		
170,91		
172,91		
174,91		
176,91		
178,91		
180,91		
182,91		
184,91		
186,91		
188,91		
190,91		
192,91		
194,91		
196,91		
198,91		
200,91		
202,91		
204,91		
206,91		
208,91		
210,91		
212,91		
214,91		
216,91		
218,91		
220,91		
222,91		
224,91		
226,91		
228,91		
230,91		
232,91		
234,91		
236,91		
238,91		
240,91		
242,91		
244,91		
246,91		
248,91		
250,91		
252,91		
254,91		
256,91		
258,91		
260,91		
262,91		
264,91		
266,91		
268,91		
270,91		
272,91		
274,91		
276,91		
278,91		
280,91		
282,91		
284,91		
286,91		
288,91		
290,91		
292,91		
294,91		
296,91		
298,91		
300,91		

número de electrões. Mas, para além destes protões que impõem ao átomo o seu número de electrões, e assim as suas propriedades químicas, existem, no núcleo, neutrões muito mais pesados do que os electrões, o essencial da massa está concentrado no núcleo. Ora, para um número definido de protões, logo de electrões, quer dizer, para um átomo de propriedades químicas dadas, podem existir várias possibilidades quanto ao número de neutrões. Cada uma corresponde ao que se chama um isótopo do elemento. A massa atómica observada é a média daquelas de todos os isótopos do elemento que existem na natureza. Ela cresce com o número de protões, mas a presença dos neutrões, cujo número não é proporcional ao número dos protões, pode provocar uma inversão na progressão das massas.

O carácter periódico das propriedades químicas quando cresce o número atómico, quer dizer, o número de electrões, provém do facto de os átomos de dois elementos serem análogos de um ponto de vista químico se as camadas electrónicas externas tiverem configurações semelhantes. Resulta desta estrutura electrónica que a lei das oitavas tinha algum fundamento, enquanto que a constituição das tríades era fortuita. Se tomarmos três elementos vizinhos de uma mesma família, nem sempre estes constituem uma tríade.

II — Nascimento da química-física

A química e a física estudam ambas as propriedades da matéria. Elas constituem uma aproximação complementar da natureza. Não podem portanto desenvolver-se ignorando-se mutuamente. A interdependência que existe entre estas duas disciplinas conduzirá o químico a fazer apelo cada vez mais frequentemente aos métodos da física para estudar os corpos químicos, compreender e dominar a reactividade.

1. A electricidade em química no início do séc. XIX — A invenção da pilha eléctrica por Alessandro Volta (1745-1827) punha nas mãos dos químicos um novo meio de estudo da matéria (1800). Michael Faraday (1791-1867), conhecido sobretudo pelos seus trabalhos em electricidade no domínio da física, estudou de forma quantitativa as leis da electrólise e fundou assim a electroquímica (1832-1834). Mostrou que a quantidade de substância decomposta na electrólise é proporcional à quantidade de electricidade que atravessa a substância. Uma mesma quantidade de electricidade decom-

põe sempre, passando por um solução salina, quantidades equivalentes de sal.

No entanto, os químicos não tinham esperado pela determinação de leis quantitativas para utilizar a electricidade. Assim, Humphry Davy (1778-1829) tinha conseguido desde 1807, electrolizando a potassa e a soda, isolar dois elementos metálicos: o potássio e o sódio. Preparou, em 1808, cálcio, estrôncio e bário. Davy reconheceu o carácter elementar do cloro e do iodo e mostrou que o ácido clorídrico contém hidrogénio. Não comporta oxigénio, contrariamente às concepções de Lavoisier sobre os ácidos. Estudando a composição das pilhas eléctricas (1806), Davy sugeriu que as medidas de força electromotriz podem servir para avaliar as afinidades, as capacidades de reagir. Esta ideia foi depois desenvolvida por Berzelius. Os químicos puderam assim dispor de um parâmetro de reactividade.

Até então, os investigadores que se interessavam pela afinidade química tinham sobretudo feito intervir uma atracção newtoniana entre as partículas de matéria que se combinam. Com a progressão das pesquisas em electroquímica, vai propagar-se a ideia de que as reacções são a resultante de fenómenos eléctricos.

Para dar conta da reactividade, Berzelius imaginou uma teoria electroquímica fundada num dualismo inerente à própria estrutura da matéria (1811). Berzelius pensa que um sal em solução dentro da água é decomposto pela corrente eléctrica. No pólo negativo recolhe-se uma base. Esta parece portanto preexistir no sal, inalterada, e parece também desta forma conter uma carga positiva. No pólo positivo obtém-se um ácido. Também o ácido parece preexistir dentro do sal e a ele trazer uma carga negativa. Berzelius estendeu este dualismo entre ácido electronegativo e base electropositiva a toda a química, e elaborou um quadro em que os elementos eram classificados em função do seu carácter electroquímico. Este quadro diferia pouco dos nossos quadros de potencial de oxido-redução. Baseando-se em tais dados dualísticos, atribuiu-se a força dos ácidos e das bases ao seu carácter electroquímico mais ou menos pronunciado. Berzelius supõe também que cada átomo é um dipolo eléctrico (o oxigénio é uma excepção; é sempre totalmente negativo) e são as forças de atracção entre os dipolos que mantêm as combinações. No decurso de uma reacção nem sempre há neutralização total das cargas trazidas por um átomo. A molécula pode assim conter uma quantidade residual de electricidade que determinará as suas propriedades químicas.

A teoria de Berzelius prestou certamente alguns serviços em química mineral, onde existem iões, átomos ou moléculas que perderam ou ganharam electrões, logo carregadas electricamente. Vimos também que esta teoria era de todo inadapta-da à química orgânica.

Os estudos electroquímicos efectuavam-se em solução aquosa. Ora não se sabia quase nada, no princípio do século, sobre a acção do solvente sobre o corpo dissolvido. É apenas perto do fim do século que a química das soluções se vem a desenvolver e que os químicos compreendem melhor a especificidade dos electrólitos em relação aos não-electrólitos.

2. A química das soluções — Os trabalhos que estão na origem das concepções actuais acerca das soluções devem-se a François-Marie Raoult (1830-1901) e Wilhelm Pfeffer (1845-1920). Raoult estudou, a partir de 1878, as variações do ponto de congelação das soluções. As suas experiências conduziram a um método que permitiu medir as massas moleculares das substâncias a partir da temperatura de congelação das suas soluções. Raoult mostrou que o acto de dissolução separa simplesmente as moléculas orgânicas umas das outras. Cada uma delas exerce a mesma influência sobre as propriedades básicas da água. Ele apercebeu-se de que a lei da congelação não se applicava aos sais (1884). Foi obrigado a supor que as «moléculas» de sal se separavam logo que se encontravam em solução na água e que as diferentes partes agiam como individualidades. Este comportamento anormal dos sais foi também observado quando do estudo das pressões osmóticas.

Quando uma solução é separada de uma água pura por uma membrana semi-permeável, a água penetra através da membrana para diluir a solução. Se se impedir o volume desta de crescer, cria-se uma pressão (pressão osmótica). Os sais contidos na água apresentavam valores superiores aos previstos. Haveria então dissociação destas «moléculas», como supunha Raoult? Haveria portanto no meio mais espécies individuais do que aquelas que nele se consideravam.

As soluções anormais eram condutoras de electricidade. Ora, os trabalhos de Hittorf em 1853-1859 e os de Kohlrausch em 1874 tinham mostrado que os dois iões de um sal agem independentemente um do outro no transporte da corrente de electrólise. Estes resultados, os de Raoult, as observações sobre as pressões osmóticas pareciam mostrar que um sal existe em solução sob forma dissociada nos seus dois iões (ionização). A corrente eléctrica não provoca pois a dissocia-

ção, mas dirige apenas os iões para os eléctrodos. Assim, este número acrescido de partículas explicava o excessivo abatimento do ponto de congelação e a excessiva pressão osmótica das soluções salinas.

No entanto, nem todos os electrólitos estão sempre totalmente dissociados e Svante Arrhenius (1859-1927) conseguiu mostrar como calcular o seu grau de ionização a partir da sua condutividade eléctrica (1884, 1887). Wilhelm Ostwald (1853-1912) defendeu e popularizou a nova teoria. Walter Nernst (1864-1941) desenvolveu-a também e introduziu, em 1889, a noção de produto de solubilidade, permitindo interpretar as precipitações a partir das soluções.

Os trabalhos de Arrhenius levaram a atribuir a acidez de uma substância à possibilidade que ela tem de produzir em solução iões H^+ , e a basicidade à possibilidade de produzir OH^- . As soluções ácidas são então aquelas em que se encontram uma concentração de iões H^+ mais elevada do que a água pura. As soluções básicas devem conter mais iões OH^- do que a água pura. Os iões H^+ e OH^- têm um comportamento simétrico quanto ao papel dos ácidos e das bases.

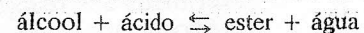
O grau de dissociação dos ácidos e o das bases condiciona a sua «força». Peter Lauritz Soerensen (1868-1939), para poder exprimir facilmente a acidez de uma solução, que depende da concentração em iões H^+ , introduziu em 1909 a noção de «pH». O pH é o cologaritmo da concentração em iões H^+ libertos no meio. Desempenha um papel extremamente importante em numerosas reacções.

A simetria encontrada no comportamento de H^+ e OH^- na teoria precedente desapareceu em 1923 quando Johannes Nicolaus Brønsted (1877-1947) generalizou o problema da acidez: um ácido emite iões H^+ uma base fixa estes iões H^+ . As propriedades ácido-básicas giram, pois, sempre em torno deste ião. As fórmulas dos dois tipos de moléculas são unificadas e a própria noção de acidez não depende já de um solvente particular.

A teoria de G.N. Lewis, que data da mesma época que a de Brønsted, expande-se menos rapidamente, sendo no entanto ainda mais geral. Para Lewis, um ácido contém um átomo receptor de electrões, uma base, um átomo que pode dar electrões. Assim, já não há troca determinada de ião mas eventualmente existe formação de uma ligação. Esta definição inclui a de Brønsted, visto que H^+ é um ácido de Lewis. A teoria de Lewis pôde aplicar-se a casos concretos (previsão de reacções) quando R.G. Pearson, em 1963, separou os ácidos e as bases em «duros» e «moles», segundo o seu tamanho e a sua polarizabilidade.

Salientámos que, nas teorias clássicas de Arrhenius e de Brønsted, os ácidos e as gases nem sempre são complementamente dissociados em solução. Assim, a dissociação do ácido AH em A^- e H^+ pode ser limitada pela reacção inversa entre A^- e H^+ : $AH \rightarrow A^- + H^+$. As três espécies coexistem equilibradamente em proporções que dependem das velocidades respectivas das suas reacções em jogo. Esta propriedade não é específica dos electrólitos. O seu estudo, que condiciona a reactividade de um grande número de substâncias em química, desenvolveu-se depois de 1850.

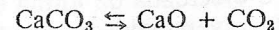
3. Velocidade das reacções e equilíbrios químicos — L.F. Wilhelmy (1812-1864) foi um dos primeiros, em 1850, a interessar-se pela velocidade das reacções, pela sua «cinética». As investigações neste domínio desenvolveram-se quando Berthelot e Péan de Saint-Gille publicaram em 1862 e 1863 os seus trabalhos sobre a esterificação dos ácidos orgânicos:



A reacção nunca é total. Aproximamo-nos de um limite, de um equilíbrio, através de proporções fixas das substâncias.

Vários investigadores, entre os quais Berthelot e Péan de Saint-Gille, tinham notado que, nos equilíbrios químicos, uma modificação da quantidade de um dos produtos submetidos a reacção, quer dizer, da sua massa utilizada, modifica a sua acção química. A quantidade de cada uma das outras substâncias presentes no meio sofre também modificação. Foram, no entanto, Cato Max Guldberg (1836-1902) e Peter Waage (1833-1900) que, em 1864 e 1867, formalizaram as suas observações matematicamente na «lei da acção de massa». A acção química de uma substância, que é a força que provoca as transformações nos equilíbrios, é proporcional à sua «massa activa», quer dizer, à sua concentração.

A decomposição do carbonato de cálcio ($CaCO_3$) em cal (CaO) e dióxido de carbono (CO_2)



que Henri Sainte-Claire Deville (1818-1881) e Henri Debray (1826-1888) estudaram em 1867-1868, é um equilíbrio heterogéneo. Ele faz intervir um produto gasoso e dois sólidos, ou seja, várias fases. Ora, segundo os parâmetros experimentais (temperatura, pressão, concentrações...) que não são todos independentes uns dos outros, uma das fases pode desaparecer. A «regras das fases», enunciada em 1876 por Josiah Willard

Gibbs (1839-1903), determina o número de parâmetros independentes, ou grau de liberdade do sistema, e dá assim indicações para agir sobre este género de equilíbrio sem o destruir, ou, pelo contrário, para o fazer evoluir.

Diversos químicos, entre os quais Henry Le Chatelier (1850-1936), mostraram separadamente, por volta de 1880 (Le Chatelier, 1884-1888), que se se perturbar um equilíbrio estável, a reacção que daí resulta tende a opor-se à perturbação. Se, por exemplo, se provocar uma diminuição da temperatura obtendo deslocação do sistema em direcção a um novo equilíbrio, este último será atingido por uma reacção que liberta calor. Um aumento de pressão conduzirá a um novo equilíbrio por uma diminuição de volume. O conhecimento desta lei permitiu dominar a síntese industrial do amoníaco ($N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$).

Nem todas as reacções têm velocidades mensuráveis, nem todas são equilíbrios. A reactividade, neste caso, deve ser apreciada noutras bases. Pensou-se que as manifestações térmicas das reacções, quando se produzem podem ser um critério de reactividade.

4. Os calores de reacção: a termoquímica — H. H. Hess (1802-1850) mostrou em 1840 que o calor posto em jogo numa reacção é independente das etapas intermédias que a reacção pode seguir. Ela apenas depende do estado inicial e do estado final.

Depois de 1850, Julius Thomsen (1826-1909) dedicou-se a numerosas experiências de termoquímica. Estes trabalhos levaram-no a pensar, à semelhança de Bertholet, que estudou este problema entre 1864 e 1879, que uma reacção evolui no sentido em que a libertação de calor é maior. Tratava-se de uma aproximação, pois, segundo este princípio, só as reacções exotérmicas (aquelas que se fazem com libertação de calor) deveriam poder produzir-se espontaneamente. De facto, a capacidade de transformação que um sistema encerra em si é medida pelo trabalho máximo que a transformação pode fornecer quando é efectuada de forma a que esteja o mais próximo possível da reversibilidade. Noutros termos, uma reacção não pode evoluir senão no sentido de um decréscimo da energia utilizável do sistema. Esta concepção de reactividade, enunciada primeiro por Rayleigh (1875), e que se expandiu depois de 1880, irá permitir ao investigador compreender e orientar bem os sistemas químicos.

As manifestações térmicas apenas representam o aspecto mais evidentemente perceptível pelo observador, das energias

globais que intervêm nos processos químicos. Outras energias são também postas em jogo nas etapas intermédias das reacções. Podem-se modificar pela «catálise».

5. A catálise — Desde o início do séc. XIX que se tinha observado que as reacções, por vezes, são aceleradas pela presença de pequenas quantidades de corpos que não intervêm no balanço reaccional. Encontramo-los inalterados no fim da experiência, sem terem modificado os rendimentos. Berzelius criou o termo «catálise» para designar este fenómeno (1835).

A hidrólise do amido em açúcar, sob a acção do ácido sulfúrico, era um dos primeiros exemplos de catálise (Kirchhoff, 1808). O ácido, efectivamente, mantém-se intacto no fim da reacção. Thénard e Döbereiner observaram que os metais podiam ser também catalisadores eficazes. O primeiro estudou a sua influência sobre a decomposição da água oxigenada que ele próprio tinha descoberto em 1818. O segundo apercebeu-se de que o hidrogénio pode inflamar-se de forma surpreendente no ar em contacto com a espuma de platina (1823).

Alguns pensavam, por volta de 1840-1850, que a catálise era devida à formação de compostos intermediários com o catalisador. Este era regenerado numa ou noutra etapa, conduzindo o processo mais rapidamente aos produtos de reacção. Outros acreditavam que se tratava de uma acção eléctrica. Outros ainda, que um catalisador era equivalente ao corpo poroso que desencadeia a ebulição. Sabatier mostrou no início do séc. XX que pode haver, no caso dos catalisadores sólidos, formação de compostos de superfície (quimi-absorção).

Aumentando a catálise a velocidade das reacções, o seu estudo, perto do fim do séc. XIX, foi pois ligado à evolução da cinética. Depois de 1920, o número de investigadores a debruçarem-se sobre este problema difícil cresceu, e a catálise tornou-se uma disciplina específica. Actualmente, existem poucas reacções industriais em química que não façam apelo a um fenómeno catalítico.

Para o químico de hoje, um catalisador é uma substância que toma parte na reacção e muda a natureza dos compostos intermediários. Diminui as energias mobilizadas para formar estes compostos, um pouco como se, para atravessar uma montanha, em vez de passar por um desfiladeiro de 3000 m (semelhante ao caminho normal de reacção), o viajante encontrasse e tomasse um desfiladeiro de 500 m (caminho da reacção com catalisador).

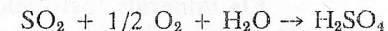
6. Futuro da energética química — A energética química permitiu, no séc. XIX, a descoberta de algumas das leis da reactividade. Ela interpretou os fenómenos químicos macroscópicos a partir de parâmetros observáveis. Tratava-se aqui de uma primeira aproximação frutuosa, e esta via será seguida até aos nossos dias. No entanto, no séc. XX, paralelamente ao desenvolvimento da termodinâmica clássica, vai nascer a termodinâmica estatística. Esta nova disciplina refere-se, para explicar a actividade macroscópica da matéria, aos fenómenos microfísicos, estes ligados ao comportamento das moléculas, dos próprios átomos, ou dos seus constituintes. Os conjuntos de partículas são tratados estatisticamente em função das leis da mecânica quântica e da mecânica ondulatória. Estas últimas, materiais conceptuais novos que viram a luz do dia em princípios do séc. XX, irão transformar toda a química, nomeadamente a noção de ligação entre os átomos e a de reactividade que daí advém.

III — A indústria química inorgânica

A indústria dos compostos inorgânicos transformou-se sob o impulso de factores técnicos, mas também para responder às necessidades de uma sociedade nova que queria pôr ao serviço do seu entusiasmo conquistador tanto a matéria como o homem que trabalha a matéria. A indústria inorgânica erige-se, no séc. XIX, em indústria pesada. Ela procura a transformação e a produção de quantidades cada vez maiores de material. Dois ramos desta indústria são particularmente representativos. Por um lado, aquele que conduzia ao ácido sulfúrico, porque este é um ácido forte e pode, por isso, transformar um número considerável de produtos. Por outro lado, a siderurgia, cujo desenvolvimento era indispensável, por exemplo, a construção das redes ferroviárias. A torre Eiffel, para além da sua estética discutível, é o canto orgulhoso das novas técnicas siderúrgicas.

1. Indústria do ácido sulfúrico — O fabrico industrial do ácido sulfúrico desenvolveu-se essencialmente a partir de meados do séc. XVIII. Em 1746, construiu-se em Inglaterra, para este fabrico, câmaras de chumbo. Instalações semelhantes foram também edificadas em França nesta época, mas foi apenas no início do séc. XIX que surgiram fábricas importantes, particularmente perto de Lille, as fábricas Kuhlmann.

Para se obter o ácido sulfúrico, o anidrido sulfuroso é oxidado em presença de água pelo ar:



Clément e Désormes, no início do séc. XIX, reconheceram o papel dos óxidos de azoto na transmissão do oxigénio do ar (1806), quer dizer, o seu papel de catalisadores (o produto activo da catálise seria o intermediário: NOHSO_4 (hidrogénio-sulfato de nitrosil). Em 1827, Gay-Lussac propôs um dispositivo em forma de torre para recuperar, no fim do processo, os óxidos de azoto misturados com os gases libertos das câmaras de chumbo. Este dispositivo foi sobretudo empregue depois de 1842. Um outro, em forma de torre, foi introduzido em 1859 por John Glover (1817-1902) para tratar o anidrido sulfuroso antes de o introduzir nas câmaras de chumbo. O gás eleva-se dentro da torre, revestida com uma protecção em materiais inertes, sobre o qual escorria ácido proveniente das câmaras de chumbo, rico portanto em hidrogénio-sulfato de nitrosil. O rendimento global da operação tinha aumentado.

Wöhler estudou a influência de óxidos metálicos como catalisadores na reacção de oxidação de SO_2 (1852). Este processo foi aperfeiçoado por Clemens Winkler (1838-1904) e viu-se realizado industrialmente na Alemanha, desde os primeiros anos do séc. XX. Expandiu-se depois noutros países, com destaque para a França, durante o segundo decénio do mesmo século. Durante muito tempo utilizou-se a platina como catalisador. Embora muito activa, o facto de ser tão dispendiosa conduziu à sua substituição pelo óxido férrico e, mais tarde, pelo anidrido vanádico.

2. A siderurgia — A técnica da pudelagem (= purificação do ferro fundido) aperfeiçoado por Henry Cort em 1784, na qual um oxidante elimina as impurezas da fusão, permitia produzir aço. A temperatura do forno era suficientemente elevada para que a fundição se tornasse líquida, mas insuficiente para atingir a fusão completa do aço. Obtinha-se uma pasta que em seguida era necessário trabalhar mecanicamente. Foi Henry Bessemer (1813-1898) que fez entrar a siderurgia na era da produção em massa. Depois de dois anos de tentativas, veio a converter em aço o ferro, insuflando ar sob pressão através do ferro em fusão (1856). O carbono, o silício e outras impurezas contidas na fundição oxidam-se rapidamente graças à grande superfície de contacto com o ar introduzido. O processo é vantajoso. O oxidante é gratuito e a combustão

do carbono liberta o calor necessário à manutenção da fusão do metal. Este método, que permitia obter o aço em estado líquido, rapidamente obteve grande sucesso.

Os minerais fosforados conduziam, todavia, à produção de um aço quebradiço. O fósforo é oxidado, como o carbono, pelo ar introduzido no forno, mas forma-se anidrido fosfórico cuja redução a fósforo pelo carbono presente no metal, é imediata. Este desenvolvimento cíclico impedia a eliminação da impureza. Portanto, havia que intervir no estágio do anidrido fosfórico, fazendo-o reagir com uma base. Mas a base agarrar-se-ia ao revestimento refractário silicioso do forno. Sydney Gilchrist Thomas (1850-1885) e Percy Carlyle Gilchrist (1851-1935) utilizaram, tomando a cal (óxido de cálcio) como base, um revestimento de dolomite (carbonato duplo de cálcio e de magnésio) (1878). Estes processos permitiram a produção de enormes quantidades de ferro e a utilização de minerais até então impossíveis de tratar.

Poderíamos citar, ao lado dos dois exemplos precedentes, numerosas outras indústrias que fizeram progressos nesta época: indústria do carbonato de sódio, a dos silicatos com o fabrico do vidro, e, principalmente, de vidros especiais apresentando propriedades ópticas definidas, etc. Mencionemos o aperfeiçoamento de uma fotografia permanente entre 1820 e 1830. Esta descoberta só no séc. XX atingirá a grande exploração industrial.

A LIGAÇÃO QUÍMICA NO SÉC. XX

Numerosas reticências retardaram, no séc. XIX, a adopção da teoria atómica. Algumas, que assinalámos, foram benéficas. Outras resultavam, sem dúvida, do medo do descontínuo. Com efeito, o descontínuo fragmenta o real e rodeia-o de vazio. Ora, não é a matéria que tem horror ao vazio, mas o homem. O contínuo, que não fragmenta o Ser, é menos agressivo, mais repousante. Parece estável, liso insusceptível de surpresa. Ora, no séc. XIX, pensava-se que a energia transferia como um fluxo, como um contínuo. A energética química foi assim uma espécie de refúgio contra a explosão que a matéria sofria no atomismo. O seu valor como refúgio desaparecerá logo que Planck tiver mostrado, em 1900, que a energia possui uma estrutura descontínua. Ela transfere-se por assim dizer, apenas por grãos, por «quanta».

Desde a descoberta do electrão, no final do séc. XIX, que o átomo deixou de aparecer como sendo a partícula fundamental da matéria, por ter uma estrutura. O problema filosófico da origem das coisas distancia-se, portanto, e situa-se para além do domínio de acção do químico.

O refúgio da energética desaparece, a acuidade do problema filosófico atenua-se, o átomo pode ser reconhecido unanimemente em química, no séc. XX.

A desafeição dos investigadores pelas teorias elementais de Aristóteles, em finais do séc. XVIII, não os porá em confronto apenas com o materialismo atómico. Entre os sistemas filosóficos herdados da Antiguidade, o pensamento platónico ocupa um lugar importante, permitindo uma visão muito abstracta do universo. É esta, sem dúvida, uma das razões que, com o carácter materialista e descontínuo do corpuscular, asseguraram tão longamente o sucesso das teorias elementais de Aris-

tóteles. Depois dos trabalhos de Lavoisier, no momento em que se encontra confrontado com o atomismo, o químico pode temperar pela abstracção do mundo das matemáticas o que a concepção de Epicuro tem de demasiado mecanista. As matemáticas ocuparão desde logo um lugar cada vez mais importante em química. É dentro deste quadro matematizado do atomismo que o investigador, no séc. XX, tentará resolver o problema da ligação química.

I — A estrutura física da matéria

A existência do electrão, identificado em finais do séc. XIX, enquanto partícula carregada negativamente, implicava uma parte positiva dentro do átomo, para assegurar a neutralidade do sistema. E. Rutherford (1871-1937) retomou uma ideia emitida por Nagaoka (1904) e imaginou, para justificar as suas experiências, que os electrões negativos gravitam em torno de um núcleo positivo (1911). O núcleo conteria o essencial da massa. Tratava-se de um modelo planetário. O sistema não era estável, e o electrão deveria ter ido projectar-se, espiralando, no núcleo, ao mesmo tempo que a frequência de rotação aumentava e que ele perdia a sua energia segundo um espectro luminoso de frequências contínuas. Ora, os átomos, pelo contrário, emitem e absorvem a frequências determinadas, singulares. Niels Bohr (1885-1962) mostrou que o átomo planetário era fisicamente possível, utilizando, em 1913, a teoria quântica proposta por Max Planck (1858-1947) mais de dez anos antes.

Para justificar energias emitidas ou absorvidas por um corpo negro, Planck tinha suposto que a energia é obrigatoriamente constituída por um todo múltiplo, de grandeza elementar, ou quantum. Considerar-se-á que o valor deste grão de energia é proporcional à frequência da radiação ($\epsilon = h\nu$).

Bohr, a fim de reencontrar os resultados experimentais do espectro do átomo de hidrogénio, lançou a hipótese segundo a qual os electrões percorrem, em torno do núcleo, órbitas estáveis cujos raios apenas tomam valores singulares, quantificados. É a passagem de uma órbita para outra que arrasta a absorção (se o electrão se afasta do núcleo) ou a emissão (se ele se aproxima) de um quantum de luz cujo valor $h\nu$ é determinado pela diferença das energias entre os dois estados.

No entanto, o modelo planetário, mesmo numa forma mais elaborada em que as órbitas seriam elípticas, encahava nas previsões do comportamento espectroscópico logo que o áto-

mo se tornava complexo. Louis de Broglie (nascido em 1892) propôs, em 1923, uma hipótese fundada em trabalhos anteriores de Planck e de Albert Einstein (1879-1955) segundo a qual, para qualquer partícula de matéria em movimento, por exemplo um electrão, podia ser estabelecida a relação seguinte: $\lambda = h/mv$ é a velocidade do corpúsculo, m a sua massa, h uma constante e λ o comprimento de onda de uma onda que lhe está associada. Esta relação lançava as bases da «mecânica ondulatória» e evidenciava aquilo a que se chamou um dualismo onda-corpúsculo. A matéria aparece, por vezes, nas suas manifestações, como tendo uma natureza ondulatória, portanto contínua. O electrão, tornando-se onda, diluía-se no espaço. Bohr, Heisenberg, Shrödinger (1925-1927) desenvolveram uma concepção da mecânica ondulatória de acordo com a qual o percurso do electrão deixou de ser determinável de forma absoluta. Já não se pode supor a existência de órbitas nitidamente definidas. A noção de órbita desaparece para dar lugar à de orbital, região do espaço onde a probabilidade de encontrar um electrão é máxima. As superfícies que encerram estas regiões servem para representar as orbitais.

Os modelos de ligação entre átomos, que o investigador vai estabelecer utilizando as descobertas e as hipóteses sucessivas dos físicos, sobre a estrutura de matéria, conduzirão a uma concepção global da molécula, onde a própria noção de ligação individualizada desaparece.

II — Os modelos de ligação

1. Os modelos de Kossel e Lewis — Os electrões, porque constituem a parte exterior do átomo, podem ser submetidos às influências ou interacções de outros sistemas. Entre estes electrões, os mais vulneráveis são certamente os mais exteriores, ou seja, os mais afastados do núcleo, os menos fixos. Esses, pensava-se no início do séc. XX, intervêm para estabelecer as ligações.

A lei do oitavo de Newlands, a periodicidade da classificação de Mendeleiev, interpretadas em termos electrónicos, levavam a pensar que certas camadas externas de electrões podiam conter até oito destas partículas. Ora, sabia-se que os gases raros (néon, árgon, xénon, cripton...), que são muito pouco reactivos, quer dizer, muito estáveis, têm precisamente uma camada externa de oito electrões. Walther Kossel (1888-1956) e Lewis estabeleceram então, em 1916, modelos baseados na estabilidade excepcional desta configuração electrónica.

Os átomos de gás raro que possuem oito electrões na camada externa não se ligam. Partindo desta observação, Kossel e Lewis pensaram que, quando há ligação de átomos, é com a finalidade de adquirir uma configuração externa de oito electrões. Mais precisamente, os átomos numa ligação tendem a adquirir a configuração electrónica do gás raro que lhes está mais perto na classificação periódica. A alguns, poucos electrões faltam para que assim seja. Eles terão tendência para captar os electrões com a finalidade de completarem a sua camada externa. Outros excedem o gás raro num número muito pequeno de electrões e terão tendência a perdê-los.

Os halogéneos (fluor, cloro, bromo, iodo...) têm sete electrões sobre a sua camada externa. Eles tentarão tirar-lhe um, formando assim aniões de tipo X^- . Os metais alcalinos (lítio, sódio, potássio...) têm, cada qual, um electrão a mais do que o gás raro correspondente. Terão tendência a perdê-lo e formarão catiões M^+ . Assim, um halogéneo poderá facilmente reagir com um alcalino, pois aquele a que falta um electrão poderá ir buscá-lo ao outro, que tem um a mais. Esquematicamente:

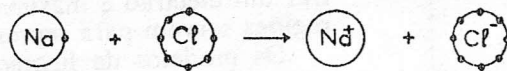


Fig. 9.

Esta transferência de electrão é um caso frequente em química mineral. A ligação entre ambos os iões é assegurada pelas forças electroestáticas. É uma ligação iónica. No entanto, nem todas as ligações são iónicas. A cedência completa de um electrão, encarada por Kossel, era portanto um caso extremo, e é desta forma que tal fenómeno aparecia na teoria de Lewis.

Quando Lewis publicou, em 1916, a sua teoria da ligação, já a utilizava, mas de forma menos elaborada, desde há mais de quinze anos. Lewis propõe que se considere que uma ligação é formada por um par de electrões. Cada átomo participante na ligação pode fornecer um electrão. O par, que se torna comum, pertence então aos dois átomos. Este tipo de ligação foi mais tarde chamado «covalente». Ele permite explicar, por exemplo, a valência quatro do carbono. Com efeito, possuindo quatro electrões na sua camada externa, um átomo de carbono pode reunir cada um deles com um outro electrão dado por um átomo vizinho. Podem-se portanto estabelecer ligações com quatro átomos. Como o par de ligante é considerado como pertencente aos dois átomos, o carbono possui por isso, depois de estabelecidas as ligações, uma camada externa de oito electrões. Lewis admite que o par de electrões pode não

estar a igual distância dos dois átomos da ligação, de acordo com o carácter electro-activo de cada um destes. Um dos átomos pode, em última análise, chamar a si o par e alcançar-se assim o modelo da ionização. Lewis representava as posições dos electrões sobre os oito vértices de um cubo. Isto permitia reencontrar a tetraedricidade do carbono em química orgânica.

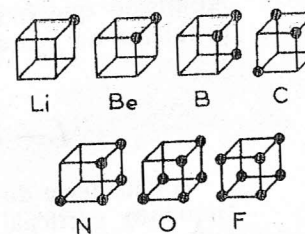


Fig. 10.

Ele explicava desta forma a formação das ligações:

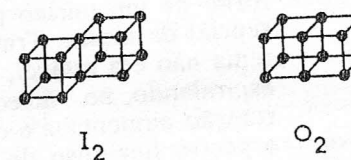
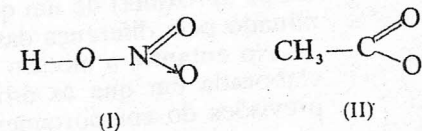


Fig. 11.

O átomo de Lewis depressa atinge os seus limites. A camada electrónica externa de um átomo pode necessitar de mais de oito electrões para se encontrar saturado, pois existem vários tipos de camadas. Ela pode mesmo atingir a saturação com dois electrões, como acontece com o hélio. Desta forma, o hidrogénio, que apenas contém um electrão, ganhará outro através do processo de ligação covalente, para adquirir a estrutura do hélio.

A ideia de reunir um par de electrões subsistiu. Foi desenvolvida por Irving Langmuir nos anos de 1919-1921, que a estendeu a sistemas em que os dois electrões necessários provêm do mesmo átomo. Representou-se este tipo de ligação por uma seta que aponta no sentido do átomo receptor. Assim, para o ácido nítrico em estado molecular, temos (I):



Uma fórmula deste género deixava crer que as duas ligações, escritas $N = O$ e $N \rightarrow O$, são diferentes. Problema análogo punha-se igualmente no caso do ião acetato (II), para as duas ligações de CO que na realidade são idênticas. O recurso aos métodos da mecânica ondulatória e da mecânica quântica (reunidos sob a designação de «química quântica») permitirá esclarecer a ambiguidade.

2. O modelo de Heitler e London. A ressonância — O primeiro tratamento teórico quantitativo da ligação covalente foi efectuado em 1927 por W. Heitler e F. London. Este tratamento permitiu compreender, tomando como exemplo a molécula de hidrogénio, a formação e uma ligação entre os dois átomos e a estabilização que se segue para o sistema. Pode-se descrever em pormenor o processo de ligação de modo muito esquemático. Dois átomos de hidrogénio são constituídos respectivamente por núcleos A e B e por electrões 1 e 2 (I). No entanto, não sendo os electrões distinguíveis um do outro, um sistema equivalente (II) será aquele em que o electrão 2 está junto de A, participa na constituição do átomo A, e 1 junto de B.

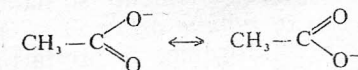


Se, no âmbito da mecânica ondulatória, se descreve o sistema (I) através de uma função matemática ψ (A1, B2). Os dois sistemas são análogos e igualmente prováveis. Se nada permite discernir cada um dos electrões, nenhuma das duas funções descreve total e perfeitamente a realidade. Esta será melhor representada por funções que têm em conta, ao mesmo tempo, as duas precedentes. Assim, pode-se considerar uma possibilidade com a aproximação de um factor: $\psi = \psi$ (A1, B2) + ψ (A2, B1). Ora, a energia de um sistema descrito dentro do formalismo da mecânica quântica por uma tal função é mais baixa (para uma dada distância entre os átomos) do que a dos átomos separados. Este sistema é, portanto, mais estável.

A tomada em conta das duas possibilidades de notação, devido ao facto de os electrões serem indiscerníveis entre si, pode levar a crer que eles mudaram de posição e que a ligação é devida a esta troca. Tal interpretação prevalecia antigamente. De facto, o termo «troca» é impróprio e vem simplesmente da nossa tendência para descrever um sistema inacessível

à observação sensorial directa, através de representações que lembram um fenómeno físico à nossa escala. O electrão, forma sob a qual nos aparece a carga de electricidade negativa unitária, não sofre troca a menos que o representemos como uma pequena esfera newtoniana. O que ele não é. A troca decorre simplesmente do formalismo utilizado. Cada um dos dois electrões está ao mesmo tempo perto de A e de B. A sua presença abrange os dois centros nucleares. Esta noção de troca permitiu, no entanto, dar, ao seu nível de aproximação, uma imagem mecanicista e simples da ligação. O espaço inter-nuclear aparece como um espaço frequentado de forma privilegiada pelos electrões que devem trocar-se. A ligação é então devida a um aumento da presença dos electrões entre os núcleos. Em parte, reencontramos a hipótese de Lewis.

L. Pauling e J.C. Slater utilizaram, a partir de 1931, este género de descrição para explicar a identidade de algumas ligações escritas de forma diferente. Um espécie de oscilação, uma «ressonância», tem lugar entre várias estruturas («mesomeria»). A molécula real é um desconhecível que participa das formas extremas. Assim acontece com o ião acetato:



O conceito de ressonância tinha sido pressentido por Kékulé, uma vez que ele fazia intervir oscilações de ligações no benzeno. Descrito em termos de ressonância, a molécula do benzeno é considerada como a emanação de várias estruturas de que as duas primeiras são as mais importantes:

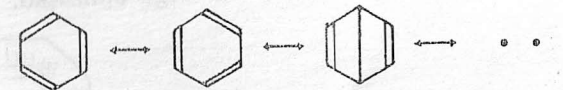


Fig. 12.

Os cálculos efectuados através deste método ou do de Heitler e London são frequentemente difíceis quando as moléculas cujo comportamento se quer determinar se tornam um pouco complexas. A teoria dita das «orbitais moleculares» é em muitos casos de mais fácil manipulação.

3. A teoria das orbitais moleculares — Na teoria de Heitler e London, considera-se implicitamente que os electrões pertencem sempre ao centro da molécula de átomos individuais. Na teoria das orbitais moleculares, cujo desenvolvimen-

to deve muito a R. S. Mulliken, concebe-se, pelo contrário, que um electrão se move no campo dos núcleos considerados como um todo, e no campo dos outros electrões. Por outras palavras, ele existe para os electrões da molécula das orbitais moleculares, como existem orbitais atómicas para os electrões de um átomo.

Seria muito difícil calcular directamente o comportamento de um electrão numa OM, quer dizer, definir a função matemática desta OM. Por volta do final dos anos 20, expandiu-se a seguinte ideia: quando um electrão no interior da molécula se encontra perto de um núcleo, as forças que sobre ele agem são sobretudo devidas a este núcleo. Pode-se portanto considerar que a orbital molecular nas proximidades do núcleo A está muito perto da orbital atómica que descreve o comportamento do electrão no átomo A, quando este está isolado. Seja ψ_A a função que descreve esta orbital atómica. Nas proximidades do núcleo B a OM aproxima-se-á da ψ_B . Não é, portanto, irrealista a construção das orbitais moleculares a partir das orbitais dos átomos que constituem a molécula, ou seja, não é irrealista considerar que as orbitais moleculares são combinações lineares das orbitais atómicas. Daí o nome que frequentemente se dá a esta teoria LCAO (*linear combination of atomic orbitals*). Assim, no que diz respeito à molécula de hidrogénio, as orbitais moleculares terão a forma geral: $\phi = a\psi_A + b\psi_B$. Os coeficientes a e b têm em consideração a importância de cada uma das orbitais atómicas dentro da orbital molecular. Se a molécula comporta mais átomos ou orbitais atómicas a ter em conta, a combinação linear alonga-se de tantos termos quantos os necessários. De 1930 a 1932, E. Hückel propôs uma forma simplificada da teoria que lhe permitiu a sua larga utilização.

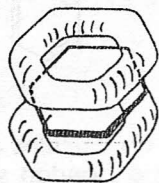


Fig. 13.

As orbitais moleculares tornam inútil a noção de par de ligação localizado entre dois átomos. Toda a molécula está implicada. A partir destas orbitais pode-se calcular a densidade electrónica de todo o espaço da molécula. Ora, os electrões são o material que permite a coesão do edifício. O conheci-

mento da sua distribuição é portanto um indício da reactividade química. Neste método, o problema posto pela alternância das ligações simples e duplas do benzeno desaparece. Com efeito, os electrões que participam na segunda série de ligações estão situados de um lado e do outro do esqueleto da molécula, dentro de dois anéis repartidos sobre todos os átomos. Estes anéis são constituídos pela contribuição de várias orbitais moleculares.

4. As teorias SCF — Todas as teorias que acabamos de examinar têm uma grande fragilidade nas suas aplicações práticas. Elas não tomam em consideração interacções entre os electrões ou apenas o fazem empiricamente. Para preencher esta lacuna, Lennard-Jones (1949), Hall (1951) e Roothan (1951) desenvolveram a teoria das OM, numa teoria chamada *self consistent field theory* (teoria do campo autoconcente). O método utilizado necessita de um grande número de cálculos, pois o problema não pode ser abordado directamente. É necessário circunscrever o resultado através de processos interactivos. Para poder aplicá-lo a moléculas de tamanho médio, foi preciso esperar pela década de 1970, quando poderosos computadores permitiram tratamentos rápidos e pouco onerosos. A teoria expandiu-se pois, primeiro sob formas simplificadas e principalmente sob a forma dita CNDO (*complete neglect of differential overlap*), preconizada por Pople e Segal em 1965.

Outras teorias, para além das evocadas até agora, podem ser mencionadas. A «hibridação», de L. Pauling e J. C. Slater (1931), concebe a participação dos átomos na estrutura molecular em termos de orbitais híbridas formadas pela combinação de certas orbitais de um mesmo átomo. Estes híbridos são orientados no espaço e permitem justificar as direcções de ligação. A «teoria do campo cristalino», a «teoria do campo dos ligandos» aplicam-se a um tipo de moléculas chamadas «complexas». Citemos também a «teoria das células» de R. Daudel (1953) que permite uma abordagem mais concreta da ligação do que a que era permitida pela mecânica quântica clássica.

As teorias que examinámos não se excluem umas às outras. O par electrónico de Lewis presta ainda alguns serviços. Com a química quântica há realmente aumento da densidade electrónica no espaço clássico de ligação, mas este crescimento é a consequência de um fenómeno molecular global. Os núcleos positivos estão mergulhados numa névem de electrões negativos, um pouco como as passas num bolo. O edifício é estável desde que, na formalização quântica, as forças de re-

pulsão electrões-electrões e núcleos-núcleos se equilibrem com as forças de atracção electrões-núcleos. A ligação individualizada esbate-se, portanto, e distribui-se no espaço. A própria matéria torna-se etérea, um pouco abstracta, após o seu tratamento matemático, e reúne certos aspectos do universo platónico.

Capítulo IX

ALGUNS ASPECTOS DA QUÍMICA CONTEMPORÂNEA

A mutação realizada durante a primeira metade do séc. XX não se exerceu unicamente no domínio da teoria. Novas técnicas foram desenvolvidas. Materiais até então desconhecidos na natureza foram produzidos, e a química forneceu à medicina múltiplos meios de tratamento das doenças.

I — As novas técnicas de estudo

Os principais métodos que permitem estudar as moléculas são baseados na absorção ou emissão de radiações pela matéria. Quando o comprimento de onda λ da luz posto em jogo se situa no ultravioleta (em geral λ de 200.10^{-9} m a 400.10^{-9} m) ou no visível (λ de 400.10^{-9} m a 750.10^{-9} m), pode haver passagem de um electrão de uma orbital a outra. Esta espectroscopia electrónica, ou espectroscopia uv-visível, permite dosear os diferentes elementos de uma amostra, pela luz característica que os seus átomos emitem quando introduzidos numa chama. Os trabalhos de Robert Wilhalm Bunsen (1811-1899) e Gustav Kirchhoff (1824-1887), por volta de 1860, estabeleceram os fundamentos deste método de análise.

A espectroscopia uv-visível desenvolveu-se bastante depois de 1930, para o estudo das estruturas orbitales das moléculas, graças aos trabalhos de investigadores como Gerhard Herzberg, por exemplo, no que diz respeito às espécies leves, de J. R. Platt, para as moléculas orgânicas (sistemas insaturados de ligações duplas, 1945-1960), etc. George Porter, ao criar a fotólise por relâmpago, estendeu a partir de 1945 esta espectroscopia ao estudo cinético de espécies de transição.

As radiações infravermelhas (de $\lambda = 20.16^{-6}$ m a 2.10^{-6} m aproximadamente em química orgânica) podem modificar os estados vibratórios das ligações. A espectroscopia infravermelha permite assim identificar a presença de certas ligações, logo, de certos átomos dentro da molécula.

A espectroscopia raman foi iniciada por Chandrasekhara V. Raman em 1928. Uma substância iluminada por uma luz de frequência ν difunde uma radiação de igual frequência a um conjunto de radiações de frequências singulares superiores e inferiores a ν . As diferenças de frequência dependem do estado vibratório da molécula. Esta espectroscopia, meio muito eficaz de análise e de determinação estrutural, desenvolveu-se muito em França desde 1970, com Michel Delhaye.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) consiste em orientar, num campo magnético, um pouco como o fariam pequenos ímanes, certos núcleos atômicos. O processo é influenciado pela envoltória molecular do núcleo. Este permite estudar a estrutura das moléculas. As primeiras experiências bem sucedidas de RMN datam de 1946 (Purcell, Boch). Entre 1949 e 1951 deu-se conta da incidência da envoltória, e, desde 1958, esta técnica expandiu-se em química. Desde 1980-1984, a medicina tende a aplicá-la aos núcleos do corpo humano para detectar a localização de tumores.

Citemos ainda a espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica (RPE) para o estudo dos radicais livres, método desenvolvido em química sobretudo depois de 1965. Os raios X (de $\lambda = 10.10^{-9}$ m a $0,001.10^{-9}$ m) descobertos em 1985 por Wilhalm Konrad Roentgen (1845-1923), são utilizados para determinar a disposição dos átomos nos cristais. A espectrografia de massa consiste em fragmentar uma molécula em iões, em separar e identificar estes iões pela sua massa, para deduzir a estrutura da molécula original.

A par destes métodos de estudo, mencionemos uma técnica de análise e de purificação particularmente difundida: a cromatografia em fase líquida ou em fase gasosa. Sublinhemos também que todas as técnicas que enumerámos beneficiaram, a partir mais ou menos de 1970, das possibilidades de tratamento dos dados por computador acoplado com o aparelho de estudo propriamente dito. Isto aumenta a sensibilidade e a precisão.

II — Os materiais e produtos novos

O homem contemporâneo está rodeado de materiais de síntese. Está mesmo coberto deles. Tudo o que toca, tudo o

que come, deve qualquer coisa à química. As matérias plásticas em particular são omnipresentes. Elas são constituídas por moléculas muito grandes que possuem massas moleculares de pelo menos 1000 g. Estas macromoléculas são sintetizadas por repetição de um grande número de pequenas unidades moleculares de base (polimerização). A grande exploração industrial dos plásticos começou pouco antes da segunda guerra mundial (por exemplo, poliestireno, nylon).

Os novos materiais são também ligas metálicas. Citaremos, a título de exemplo, as ligas antifricção (alumínio-estanho), os aços inoxidáveis que contêm cromo e níquel, os carburetos metálicos, muito duros, as ligas leves à base de magnésio para a aeronáutica...

Também a tecnologia das cerâmicas foi profundamente transformada no séc. XX. Ultrapassam a simples utilização dos minerais argilosos como matéria-prima. Ceras cerâmicas são utilizadas como dieléctricas (TiO_2), outras pelas suas propriedades magnéticas (ferrites), outras como ferramentas de corte (cermets), outras ainda na tecnologia nuclear ou na astronáutica.

A química intervém também ao nível dos compostos electrónicos, da indústria do vidro, do papel, dos adubos, dos detergentes, da fotografia ou do cinema, etc.

Quase todos os medicamentos saem da mão do químico ou do bioquímico. Pela primeira vez no séc. XX, as mulheres puderam controlar a sua fecundidade graças aos contraceptivos químicos que se expandiram muito rapidamente depois de 1965 («a pílula»). As próprias estruturas sociais sofreram transformações, pois a contracepção não deixa de ter relação com o facto de a instituição do casamento ter tendência a praticar-se cada vez menos. A quimioterapia, no sentido lato, conseguiu modificar o comportamento humano, controlar a loucura, intervindo no desenvolvimento dos processos químicos do cérebro. Antigamente, isolavam-se os doentes mentais, reprimiam-se. Hoje graças à química, tratam-se.

III — A química em questão

A química não teve senão sucessos. Mas o seu desenvolvimento prático levanta problemas. A indústria química age de forma não desejada sobre o meio ambiente. Assim, a taxa de dióxido de carbono aumenta regularmente na atmosfera, em consequência dos detritos industriais, o que poderá, a longo prazo, modificar os climas. A acidez das águas da chuva cresce

e a poluição em geral torna-se um problema à escala de todo o planeta. Entre os agentes de poluição das águas, os detergentes ocupam lugar de destaque. Os produtos petrolíferos proporcionam as imagens mais espectaculares dos prejuízos da indústria química, sobretudo quando são libertados em consequência de acidentes marítimos, tornando dezenas de quilómetros de costa impraticáveis, destruindo a fauna e flora. Não podemos esquecer também a utilização da química para praticar novos meios de destruição do homem: explosivos militares, gás de combate..., utilização política de medicamentos para coagir os indivíduos, etc.

IV — Conclusão

A química, enquanto ciência, seguiu, ao longo da sua gestação e depois do seu desenvolvimento, uma ou outra das vias traçadas pelos filósofos gregos. Depois de conceber a matéria no âmbito do pensamento elemental de Aristóteles, na Idade Média, e até ao fim do séc. XVIII com o flogístico, a química orientou-se em seguida, durante o séc. XIX, no sentido do descontínuo do materialismo atómico epicuriano. Voltou-se igualmente, para temperar esta visão demasiado mecanicista da matéria, no sentido do mundo abstracto da lógica matemática, concebido como o modelo da lógica química. Neste sentido, a química também deve muito a Platão.

Descrevendo a matéria no âmbito matematizado de uma teoria corpuscular, a química contemporânea de qualquer modo está longe de ter coroadado integralmente as instituições de Epicuro e de Platão. Os filósofos da Antiguidade, com efeito, raciocinavam em bases diferentes das contemporâneas. Uma teoria da natureza nascia em geral de um pensamento filosófico. Ela era elaborada de forma a servir este pensamento, e confundia-se com ele. As teorias modernas possuem outra essência. Elas referem-se primeiro à experiência ou à observação da matéria.

A riqueza do pensamento químico actual provém sem dúvida do facto de ele ter sabido reunir num único quadro as orientações diferentes dos principais filósofos da Antiguidade. Ele depurou-as, passou-as pelo crivo de uma experimentação, de uma observação modesta das coisas, que Aristóteles, a par de especulações puramente intelectuais, foi um dos primeiros a praticar no seu estudo da natureza.

No plano técnico, a química permitiu ao homem submeter certos mecanismos da matéria ao seu uso. Isto melhorou a sua

vida, mas tornou-a também dependente de um progresso frágil, porque necessitado de uma organização complexa da sociedade e porque pesa por vezes de forma não desejada sobre a própria natureza que o rodeia. O químico deve, portanto, passados os entusiasmos arrebatadores dos sécs. XIX e XX, operar com precaução e aprender, como aprendeu, a dominar certas manifestações da matéria, a dominar os seus próprios impulsos criadores.

BIGLIOGRAFIA SUMÁRIA

- C.Perles, *Préhistoire du feu*, Paris, Masson, 1977.
- C.Werner, *La philosophie grecque*, Paris, Payot, 1972.
- J.Rosmorduc, *Histoire de la physique et de la chimie*, Paris, Études Vivantes, 1979.
- R.Massain, *Chimie et chimistes*, Paris, Magnard, 5.^a ed., 1966.
- M. Eliade, *Forgerons et alchimistes*, Paris, Flammarion, nova ed., 1977.
- S.Hutin, *L'alchimie*, Paris, PUF, 1951.
- G.Lockeman, *Histoire de la physique et de la chimie*, Paris, Dunod, 1962.
- H. Metzger, *Newton, Stahl, Boerhaave et la doctrine chimique*, Paris, Blanchard (1930), 1974.
- J.Pétrel, *La négation de l'atome dans la chimie du XIX^{ème} siècle*, Paris, CDSH-CNRS, 1974.
- R.Taton (sob a direcção de), *Histoire générale des sciences*, 4 t. (2.^a ed., 1966; 2.^a ed., 1962; 1961; 1964), Paris, PUF.
- F.Dadognet, *Tableaux et langages de la chimie*, Paris, Seuil, 1969.
- J.H. White, *The History of the Phlogiston Theory*, London, E. Arnold, 1932.
- J.R.Partington, *A Short History of Chemistry*, London, MacMillan, 1960.
- J.R.Partington, *A History of Chemistry*, London, MacMillan, 4 t. (1970; 1961; 1962; 1964).
- F.Russo, *Éléments de bibliographie de l'histoire des sciences et des techniques*, Paris, Hermann, 2.^a ed., 1969.
- B.Vidal, *Théories élémentales et atomiques de l'Antiquité classique*, Nice, IHS, 1984.