

“Átomos ou Volumes?” – Uma Questão de Preferência

Tânia O. Camel (PQ); Carlos B. G. Koehler (PQ); Carlos A. L. Filgueiras (PQ) História das Ciências e das Técnicas e Epistemologia – IQ/UFRJ – Rio de Janeiro. tcamel@terra.com.br

Introdução

A Química de Plantas e Animais do final do século XVIII e do início do século XIX, ou Química Orgânica, como era algumas vezes denominada, foi um campo científico especializado da Química, amplamente direcionada para aplicações práticas e tinha uma relação singular com a farmácia. Teorias químicas fundamentais influenciadas pela filosofia natural, como a teoria atômica newtoniana da afinidade, foram de muito pouca aplicação nesse campo. Além do mais, as investigações experimentais das reações químicas, que eram um tipo de experimento dominante na Química Inorgânica, foram extremamente raras no início da Química Orgânica.

Consequentemente, a classificação das substâncias se apoiou nos critérios da História Natural e não no conhecimento sobre a constituição e a composição destas substâncias, obtido pelo estudo das reações químicas. As primeiras tentativas neste sentido foram baseadas inteiramente em analogias químicas e não incluíam nenhum aspecto quantitativo. Elas eram muito semelhantes àquelas feitas pelos historiadores naturais.

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

Os químicos antigos confinavam suas análises inteiramente à destilação destrutiva. Eles obtinham por este processo quase sempre os mesmos produtos para cada vegetal, pois cada planta quando destilada produzia água, óleo, ácido, carbureto de hidrogênio e gás ácido carbônico, enquanto um resíduo de carbono permanecia na retorta. Quanto à apresentação dos solventes, estamos em débito com os boticários.¹

As análises químicas do último terço do século XVIII, em especial aquelas de Lavoisier, mostraram que as substâncias extraídas de plantas consistiam, sem exceção, nos mesmos três elementos: carbono, hidrogênio e oxigênio. Esse fato suscitou a seguinte questão: como várias substâncias podiam ser formadas apenas por estes três constituintes? (KLEIN, 2003, p. 46) Fourcroy e alguns outros químicos pensavam que as diferenças nas propriedades destas substâncias poderiam estar baseadas nas diferentes proporções destes elementos. (KLEIN, 2003, p. 257, nota 46).

A identificação das substâncias de plantas e animais consistia na especificação da espécie de planta ou animal, a partir da qual a substância podia ser obtida, na observação das propriedades imediatamente perceptíveis e, então, na verificação das suas propriedades químicas. A expressão *propriedades químicas* referia-se ao comportamento da substância em contato com outra, denominada de reagente, e incluía, por exemplo, sua solubilidade em água ou álcool, sua habilidade para liberar gás ou precipitar após a adição do reagente.

Em relação à natureza do conhecimento envolvido, o conceito de propriedade explicava os fenômenos experimentais observados, não como o resultado das interações entre duas

substâncias, mas, ao contrário, como um sinal de uma propriedade de uma das substâncias. O reagente, nesta concepção, não é um participante da reação, mas um instrumento que revela as propriedades da substância em teste. Um exemplo que expressa essa concepção claramente é o termo *indicador*, utilizado para reagentes que identificam ácidos ou bases. No teste das propriedades químicas, o estágio final, portanto, correspondia a uma inscrição de um efeito observável a olho nu.

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

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

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

Desenvolvimento

No decorrer dos anos 1810, Berzelius se convenceu de que devia ser possível, traçar nítidas diferenças entre os gêneros orgânicos, bem como entre as espécies, apoiado na diferença de composição das substâncias orgânicas. Berzelius associou a sua *Teoria das Proporções Químicas* com o mais antigo princípio químico, de que diferenças nas propriedades são provocadas por diferenças na composição qualitativa e quantitativa no artigo *Essai sur les proportions déterminées dans lesquelles se trouvent réunis les éléments de la nature organique*, em 1814.

As fórmulas químicas tornaram-se, nesse momento, uma excelente ferramenta para traçar os limites taxonômicos, por exemplo, os dois gêneros goma e açúcar eram claramente distinguidos pelas duas fórmulas, respectivamente: $12\text{ O} + 13\text{ C} + 24\text{ H}$ e $10\text{ O} + 12\text{ C} + 21\text{ H}$.²

Para representar os compostos orgânicos, os químicos usaram as fórmulas de Berzelius na construção de modelos de constituição e de reação. Essas fórmulas tornaram-se os novos rótulos dos compostos orgânicos e os identificavam e distinguiam.

A notação “berzeliana” foi introduzida em 1813 e adotada em toda a comunidade química européia a partir de 1827, inclusive pelos químicos que não compartilhavam o comprometimento teórico de Berzelius com uma versão do atomismo químico. (KLEIN, 2003, p. 88).

A partir da sua *Teoria das Proporções Químicas*, Berzelius obtinha as fórmulas dos compostos usando os dados fornecidos pela tabela de densidade de vapor elaborada por Gay Lussac (Figura 1), como se pode observar no exemplo do ácido acético.

De acordo com Berzelius, o ácido acético apresentava a seguinte composição percentual em massa: C = 47,54; H = 5,82 e O = 46,54. (BERZELIUS, 1835, p. 129). Com esses dados analíticos, Berzelius obteve a seguinte fórmula para o referido composto: $\text{H}^6\text{C}^4\text{O}^3$. Essa fórmula foi denominada de *fórmula empírica*, podendo ser interpretada em número de átomos ou número de volumes de cada elemento constituinte. Um cálculo bastante simples permite obter o número de volumes de cada elemento constituinte, a partir da densidade ³ e da composição percentual, como se segue:

$$\text{C} = 47,54 / \mathbf{0,8} = 56 \qquad 56 / 42 = 1,33 \times 3 = 4$$

$$\text{H} = 5,82 / \mathbf{0,07} = 83 \qquad 83 / 42 = 2 \times 3 = 6$$

$$\text{O} = 46,64 / \mathbf{1,1} = 42 \qquad 42 / 42 = 1 \times 3 = 3$$

O mesmo resultado era obtido ao se considerar os referidos pesos atômicos dos elementos, como demonstrado abaixo:

$$\text{C} = 47,54 / \mathbf{12} = 3,96 = 4$$

$$\text{H} = 5,82 / \mathbf{1} = 5,82 = 6$$

$$\text{O} = 46,64 / \mathbf{16} = 2,9 = 3$$

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

A primeira série coerente de investigação experimental das reações orgânicas foi realizada com o álcool e seus derivados e no decorrer dessa investigação, de Saussure, em 1811, determinou a composição do gás olefiante. Ele investigou novamente, em 1814, a reação do álcool comum com ácido sulfúrico para a produção do éter sulfúrico (etoxi-etano) e a sua análise, sobre os constituintes do álcool, permitiu-lhe inferir que o álcool podia ser representado por 38,87% de água e 61,13% de gás olefiante em peso, ou 100 partes de gás olefiante para 63,58 partes de água. (SAUSSURE, 1814). Repetiu o procedimento adotado com o álcool para o éter comum obtendo 80,05% de gás olefiante e 19,95% de água.

Gay-Lussac converteu as porcentagens em peso de de Saussure em volumes, usando as respectivas densidades: 0,978 para o gás olefiante e 0,625 para o vapor d'água e expressou a constituição do álcool em volumes como sendo: 102,5 de gás olefiante e 101,7 de água, isto é, 1 volume de gás olefiante : 1 volume de água. O mesmo foi feito com o éter comum e o resultado obtido sobre a sua constituição em volumes foi de 1 volume de gás olefiante : ½ volume de água.⁴

Dumas e Boullay confirmaram os resultados anteriores e expressaram a composição do éter em um modelo de constituição binária como 2 volumes de gás olefiante : ½ volume de água. No final do artigo de 1827, *Mémoire sur la formation de l'ether sulfurique*, Dumas e Boullay (1827, p. 309) ao representarem a reação correspondente a formação do éter, ao invés do álcool, mostraram apenas seu constituinte imediato C^2H^2 , como se pode observar na figura 1. ⁵

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

Figura 1 – Resultados das análises do álcool e do éter por Dumas, 1827. (DUMAS e BOULLAY, 1827, p. 309)

Dumas e Boullay analisaram o éter do ácido acético ⁶ e obtiveram 54,82% de Carbono, 36,425% de Oxigênio e 8,755% de Hidrogênio. Adotando o mesmo procedimento descrito para o ácido acético, eles representaram a composição do éter do ácido acético pelo modelo de fórmula de constituição como: $H^{10}C^8O + H^6C^8O^3$, como se pode observar no texto original de 1828.

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

A afirmativa de Dumas e Boullay de que os éteres eram compostos binários contendo o radical hidrogênio bicarburetado - C^2H^2 - está apoiada, sobretudo, na Química no papel. O ato de modelar a constituição dos compostos orgânicos permitiu a sua posterior classificação.

Em 1827, Dumas e Boullay sugeriram um novo modo de classificar as espécies orgânicas, no qual as substâncias naturais e os compostos orgânicos produzidos “artificialmente” eram classificados em uma única classe de substâncias. Como critério de classificação, eles escolheram a composição e a “constituição binária” comum dos compostos que tinham investigado experimentalmente e representado com modelos de fórmula, como no exemplo citado.

Conclusão

Quando se considera a construção de modelos de constituição e de reação química, a primeira fórmula diz respeito a expressar a porcentagem em peso dos elementos constituintes da substância, obtida através da análise quantitativa. A fórmula empírica de Berzelius representa, então, a segunda fórmula, que preserva o significado e a referência da primeira, mas se associa à *Teoria das Proporções Químicas*. De acordo com essa teoria, a fórmula significa que os componentes elementares observáveis - Carbono, Hidrogênio e Oxigênio - pela análise quantitativa consistem em porções invisíveis, de quantidades independentes, com um peso relativo de combinação invariante e característico, ou “peso atômico”. Na etapa final, a fórmula ganha mais um significado que corresponde à constituição binária do composto em questão e

também estipula a razão em peso dos dois constituintes imediatos em termos dos seus invariáveis pesos teóricos de combinação.

As fórmulas “berzelianas” foram usadas por químicos atomistas e não-atomistas, pois expressavam proporção em volumes ou em átomos e se difundiram mais amplamente por não representarem, como as fórmulas de Dalton, um compromisso com a teoria atômica. Elas permitiram a produção da primeira classificação dos compostos orgânicos através das fórmulas de constituição binária. Essa classificação foi estabelecida por Dumas e Boullay, em 1828, a partir da sua *Teoria do Éter* apoiada nos artigos de 1827 e 1828. Outras teorias de classificação surgiram apoiadas nas fórmulas de constituição.

Notas

¹Thomson, T., 1804, citado por Klein (2003, p. 59).

²Berzelius, 1815, citado por Klein, (2003, p. 56).

³As densidades do hidrogênio e do oxigênio foram obtidas da tabela de densidade de vapor de Gay-Lussac, sendo respectivamente 0,07 e 1,1. A densidade do carbono foi obtida em Partington, (1964, p. 343) sendo 0,41 para C = 6. A tabela se encontra no artigo de 1808, Sur la combinaison des substances gazeuses, les unes avec les autres, p.252-53.

⁴Gay-Lussac, 1815 citado por Klein (2003, p. 114).

⁵Dumas expressou a composição do álcool em fórmula de dois volumes, pois a fórmula H²O é a fórmula da água no sistema de dois volumes, e a de C²H² se encontra no sistema de um volume, de acordo, portanto, com a análise de Gay-Lussac de um volume de gás olefiante : 1 volume de água. A fórmula de constituição do éter também foi representada no sistema de dois volumes, e de acordo com Gay-Lussac de 1 volume de gás olefiante : ½ volume de água.

⁶Éter do ácido acético refere-se ao éster etanoato de etila, cuja fórmula atual é C₄H₈O₂. O nome geral *éter* foi introduzido em 1787, por Guyton de Morveau para compostos resultantes da reação de alcoóis com ácidos. O nome éster foi adotado por L. Gmelin (1848) e Schlossberger (1850). (PARTINGTON, 1964, p. 342).

Referências bibliográficas

BERZELIUS, J. J. Essai sur les proportions déterminées dans lesquelles se trouvent réunis les éléments de la nature inorganique. **Annales de chimie et de physique**, Paris, v. 81, p. 141, 1814. Versão em inglês, 1815, em *Annals of Philosophy*, 5, disponível em www.books.google.com em 15/01/2010.

BERZELIUS, J. J. **Théorie des Proportions Chimiques et Table Synoptique des Poids Atomiques**. 2a Edição. ed. Paris: Firmin Didot Frères, 1835. Disponível em <http://books.google.com.br>. Acesso em: 15 jan. 2010.

DUMAS, J.-B.; BOULLAY, P. Mémoire sur la formation de l'ether sulfurique. **Annales de Chimie et de Physique**, v. 36, p. 294-310, 1827. Disponível em www.iris.univ-lille1.fr em 15 de janeiro de 2010.

DUMAS, J.-B.; BOULLAY, P. Mémoire sur les ethers composés. **Annales de Chimie et de Physique**, v. 37, p. 15-53, 1828. Disponível em www.books.google.com.br. Acesso em 15 de janeiro de 2010.

GAY-LUSSAC, J. L. Sur la combinaison des substances gazeuses, les unes avec les autres. **Nouveau Bulletin des Sciences par la Société Philomathique de Paris**, Paris, 3 Dezembro 1808. 207-253. Disponível em www.bibnum.education.fr em janeiro de 2010.

KLEIN, U. **Cultures of Organic Chemistry In The Nineteenth Century**. Stanford: Stanford University Press, 2003.

PARTINGTON, J. R. **A History of Chemistry**. London: Macmillan, v. 4, 1964.

ROCKE, A. J. **Chemical Atomism in the Dalton to Cannizzaro**. Ohio: Ohio State University Press, 1984.

SAUSSURE, N. T. Nouvelles observations sur l'alcool et l'éther sulfurique. **Annales de Chimie**, v. 89, p. 273-305, 1814. Disponível em www.anales.ensmp.fr. Acesso em out. 2009.