

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS  
FACULDADE DE EDUCAÇÃO

MATEUS CARNEIRO GUIMARÃES DOS SANTOS

**Stanislao Cannizzaro e o *Sunto di un corso di filosofia chimica*:  
a sistematização da química no século XIX**

São Paulo

2024

MATEUS CARNEIRO GUIMARÃES DOS SANTOS

**Stanislao Cannizzaro e o *Sunto di un corso di filosofia chimica*:  
a sistematização da química no século XIX**

**Versão original**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ensino de Ciências da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Ensino de Ciências.

Área de concentração Ensino de Química  
Orientador: Prof. Dr. Paulo Alves Porto

São Paulo

2024

**FICHA CATALOGRÁFICA**  
**Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação**  
**do Instituto de Física da Universidade de São Paulo**

Santos, Mateus Carneiro Guimarães dos

*Stanislao Cannizzaro e o Sunto di um corso di filosofia chimica:*  
a sistematização da química no século XIX. São Paulo, 2024.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, Faculdade de Educação, Instituto de Física, Instituto de Química e Instituto de Biociências.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Alves Porto

Área de Concentração: Ensino de Química.

Unitermos: 1. Química – Estudo e ensino; 2. História da Ciência;  
3. Educação.

USP/IF/SBI-011/2024

SANTOS, MCG. Stanislao Cannizzaro e o *Sunto di um curso di filosofia chimica*: a sistematização da química no século XIX. 2024. Tese (Doutorado em ensino de ciências) – Instituto de Física, Instituto de Química, Instituto de Biociências, Faculdade de educação, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2024.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Professor (a): \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Julgamento: \_\_\_\_\_

Professor (a): \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Julgamento: \_\_\_\_\_

Professor (a): \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Julgamento: \_\_\_\_\_

*Essa tese de doutorado foi realizada em meio a um dos períodos mais desafiadores da história recente da humanidade, a pandemia de covid-19. Durante esse tempo singular, a ciência foi confrontada com inúmeros desafios, inclusive sendo questionada por figuras como o ex-presidente Jair Bolsonaro, que desafiaram a busca pela verdade.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço profundamente à minha esposa, Desiree Wichineski, por seu apoio incondicional ao longo desses anos e por compartilhar comigo a mudança de estado e cidade para que eu pudesse realizar meu sonho de estudar na USP.

Meus mais sinceros agradecimentos vão para o Prof. Dr. Paulo Alves Porto, meu orientador, cuja orientação desde o processo seletivo foi essencial para minha formação acadêmica. Sua constante compreensão e apoio foram pilares fundamentais durante toda a jornada.

Durante este percurso, agradeço imensamente ao meu grupo de amigos, especialmente ao meu chefe e amigo, Prof. Dr. André Condes, pela compreensão e apoio nos momentos em que precisei me ausentar do trabalho para me dedicar à elaboração desta tese.

Por fim, estendo meus agradecimentos a todos os meus alunos, que acompanharam e participaram ativamente de cada etapa deste processo. Sua presença e contribuições foram valiosas e fundamentais para a realização deste trabalho acadêmico.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - (CAPES).

## RESUMO

SANTOS, M. C. G. **Stanislao Cannizzaro e o *Sunto di um corso di filosofia chimica*: a sistematização da química no século XIX**. 2024. Tese (Doutorado em Ensino de Ciências) – Instituto de Física, Instituto de Química, Instituto de Biociências, Faculdade de Educação, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2024.

A busca por métodos de ensino e aprendizagem que integrem a interface histórica e conceitual da química pode proporcionar melhorias no ensino de conceitos fundamentais dessa disciplina tanto para alunos da educação básica quanto para alunos do ensino superior. Esta tese de doutorado tem como objetivo investigar a vida e obra do cientista italiano Stanislao Cannizzaro (1826-1910), com ênfase em seus esforços para o ensino da química em meados do século XIX, os quais tiveram impacto sobre o próprio desenvolvimento posterior dessa ciência. Foi feita uma pesquisa de natureza bibliográfica, cujo intuito é fornecer um recurso confiável e abrangente para educadores, estudantes e pesquisadores na área de química, no contexto de uma abordagem histórica e filosófica da ciência. Particularmente, o presente estudo se concentra na abordagem de Cannizzaro para os problemas da determinação dos pesos atômicos e das fórmulas químicas das substâncias, tal como ele os apresentou em sua obra *Sunto di um corso di filosofia chimica* (1858). Ao buscar introduzir seus alunos aos conceitos fundamentais da química, Cannizzaro procurou sistematizar conceitos que em sua época apresentavam contradições e inconsistências. Nesse processo de organização, Cannizzaro se esforçou em demonstrar que a hipótese de Avogadro-Ampère era compatível com as leis dos gases e outros resultados empíricos, e por meio dela era possível determinar pesos moleculares, pesos atômicos e fórmulas químicas. Ao longo do *Sunto*, Cannizzaro lançou mão de uma série de recursos didáticos, como a compilação de dados empíricos, a recapitulação de ideias, exemplos, analogias, generalizações, e o trânsito do concreto ao abstrato, resultando em explicações claras e convincentes de suas ideias. Cannizzaro participou ativamente do Congresso de Karlsruhe em 1860, no qual teve a oportunidade de difundir suas ideias para químicos de muitos países e teve suas habilidades como argumentador reconhecidas pelos participantes. A distinção entre os conceitos de átomo, molécula e equivalente químico, bem como seu sistema de pesos atômicos e fórmulas químicas tiveram importante influência sobre desenvolvimentos posteriores da química, como, por exemplo, a classificação periódica dos elementos. Assim, esta tese oferece uma contribuição à interface entre história e ensino de ciências, ao focalizar um estudo de caso que demonstra como o ensino pode influenciar a forma como o conhecimento é transmitido e assimilado não apenas pelos alunos, mas também pela comunidade científica de maneira ampla.

Palavras-chave: História da Química. Stanislao Cannizzaro. Peso atômico. *Sunto*.

## ABSTRACT

SANTOS, M. C. G. **Stanislao Cannizzaro and the *Sunto di un Corso di filosofia chimica*: the systematization of chemistry in the 19<sup>th</sup> century.** 2024. Tese (Doutorado em Ensino de Ciências) – Instituto de Física, Instituto de Química, Instituto de Biociências, Faculdade de educação, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2024.

The exploration of teaching and learning methods that integrate historical and conceptual aspects of chemistry can enhance the instruction of fundamental concepts in this discipline, benefiting both students in basic education and those in higher education. The objective of this doctoral thesis is to investigate the life and work of the Italian scientist Stanislao Cannizzaro (1826-1910), emphasizing his contributions to teaching chemistry in the mid-19th century, which significantly influenced the subsequent development of this scientific field. This research involved a bibliographic inquiry, aiming to provide a reliable and comprehensive resource for educators, students, and researchers in the field of chemistry within the context of a historical and philosophical approach to science. The study centers into Cannizzaro's approach to the challenges of determining atomic weights and chemical formulas of substances, as presented in his work *Sunto di un corso di filosofia chimica* (1858). In his endeavor to acquaint his students with the fundamental concepts of chemistry, Cannizzaro sought to systematize ideas that, during his era, exhibited contradictions and inconsistencies. In this organizational process, Cannizzaro aimed to demonstrate that the Avogadro-Ampère hypothesis was compatible with the laws of gases and other empirical results, establishing the feasibility of determining molecular weights, atomic weights, and chemical formulas through its application. Throughout the *Sunto*, Cannizzaro employed various didactic resources, including the compilation of empirical data, recapitulation of ideas, examples, analogies, generalizations, and the transition from the concrete to the abstract. These strategies resulted in clear and compelling explanations of his ideas. Cannizzaro actively participated in the Karlsruhe Congress in 1860, providing him with the opportunity to disseminate his ideas to chemists from various countries, and his prowess in argumentation was acknowledged by the participants. The differentiation between the concepts of atom, molecule, and chemical equivalent, along with his system of atomic weights and chemical formulas, exerted a significant influence on subsequent developments in chemistry, notably the periodic classification of elements. This thesis offers a contribution to the intersection of history and science education by focusing on a case study that illustrates how teaching can shape the transmission and assimilation of knowledge, not only among students but also within the broader scientific community.

Keywords: History of Chemistry. Stanislao Cannizzaro. atomic weight. *Sunto*.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Retrato e assinatura de Cannizzaro .....	26
Figura 2- Fachada do antigo Liceo Carolino Calasanzio, já renomeado como Liceo Scientifico Stanislao Cannizzaro.....	27
Figura 3- Imagem de satélite do norte da Itália, destacando as cidades de Alessandria, Turim e Gênova, pontos de interesse na trajetória acadêmica de Cannizzaro.....	31
Figura 4- Prédio da Universidade de Gênova atualmente.....	36
Figura 5- Placa existente na Universidade de Gênova em homenagem ao centenário de nascimento de Cannizzaro .....	37
Figura 6 - Mapa da rota (esquerda) que Cannizzaro fazia da Universidade de Gênova até a sua casa (direita).....	38
Figura 7- Lápide de Harriet Withers .....	39
Figura 8- Stanislao Cannizzaro em sala de aula .....	40
Figura 9- Monumento a Cannizzaro, de autoria do escultor Giovanni Nicolini, localizado na igreja de São Domingos em Palermo, onde seu corpo foi sepultado.....	42
Figura 10- Gay-Lussac (à esquerda) e Biot em um balão.....	46
Figura 11- Eudiômetro.....	47
Figura 12- Poliedros das “particules” de Ampère (1815).....	50
Figura 13- Constituição dualista de sais (2 <sup>a</sup> . e 3 <sup>a</sup> . ordens), partindo dos elementos e passando por ácidos e bases (1 <sup>a</sup> . ordem).....	52
Figura 14- Aparatos para os diversos tipos de banho .....	54
Figura 15- Representação do ciclo de Carnot proposta por Clapeyron .....	59
Figura 16- Ilustração do Kaliapparat .....	64
Figura 17- As dezenove fórmulas propostas para o ácido acético segundo Kekulé.....	125
Figura 18- Retrato de Friedrich August Kekulé.....	130
Figura 19- Retrato de Charles Adolphe Wurtz .....	132
Figura 20- Retrato de Carl Weltzien.....	135
Figura 21- Retrato de Cannizzaro com 34 anos.....	140
Figura 22- Folha de rosto da edição do <i>Sunto di un corso de filosofia chimica</i> , 1858, distribuída aos participantes ao final do Congresso de Karlsruhe .....	142

Figura 23- Primeira versão da tabela periódica de Mendeleev, publicada em 1869 .....	146
Figura 24- Tabela periódica publicada por Mendeleev em 1871, na segunda parte de seu livro Osnovy Khimii.....	147
Figura 25- Exemplos de ilustrações dirigidas a estudantes da Educação Básica para apresentar o conceito de massa atômica.....	156

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Valores obtidos por Dulong e Petit que exemplificam a lei das capacidades de calor atômico.....	62
Tabela 2- Relação entre densidade e peso atômico em referência ao hidrogênio.....	69
Tabela 3- Pesos moleculares e composição elementar de diferentes compostos.....	71
Tabela 4- Quantidade de hidrogênio por molécula.....	74
Tabela 5- Quantidade de oxigênio por molécula.....	75
Tabela 6- Quantidade de cloro por molécula.....	76
Tabela 7- Determinação do peso atômico do carbono.....	77
Tabela 8- Comparação entre fórmulas de substâncias simples e compostas escritas com dois diferentes sistemas de representação.....	79
Tabela 9- Composição química de diversos compostos de cloro.....	82
Tabela 10- Pesos atômicos, calores específicos e seus produtos para bromo, iodo e mercúrio ....	84
Tabela 11- Comparação dos calores específicos atômicos para diferentes haletos de mercúrio, considerando $Hg = 200$ .....	86
Tabela 12- Comparação entre fórmulas de substâncias simples e compostas escritas com dois diferentes sistemas de representação.....	88
Tabela 13- Análise da composição em massa dos cloretos de cobre.....	90
Tabela 14- Determinação dos calores específicos atômicos para o protocloreto de cobre e o protoiodeto de cobre.....	91
Tabela 15- Determinação dos calores específicos atômicos para o potássio, o sódio e a prata.....	92
Tabela 16- Determinação dos calores específicos atômicos para os haletos de potássio, sódio e prata.....	93
Tabela 17- Verificação da lei de Dulong e Petit para o iodo e diferentes metais.....	95
Tabela 18- Determinação dos calores específicos atômicos para os haletos de diferentes metais	95
Tabela 19- Fórmulas de alguns cloretos de metais.....	97
Tabela 20- Alguns radicais e suas ordens de combinação.....	101
Tabela 21- Reações químicas de combinação direta de moléculas contendo radicais metálicos e orgânicos mono- e biatômicos com cloro.....	107
Tabela 22- Reações de substituição em compostos halogenados.....	109

Tabela 23- Reações de substituição em ácidos e em sais .....	111
Tabela 24- Reações de decomposição dupla.....	113
Tabela 25- Comparação entre as reações de radicais mono- e biatômicos.....	115
Tabela 26- Possível formação do benzacetato de mercúrio, de maneira análoga à formação do benzacetato de etileno .....	116
Tabela 27- Reações químicas de compostos orgânicos de zinco.....	117
Tabela 28- Reações de dupla decomposição envolvendo ácido sulfúrico e sulfato de prata.....	118
Tabela 29- Alguns acontecimentos relacionados à química europeia de 1800 a 1860.....	122
Tabela 30- Lista corrigida por Wurtz com os nomes dos químicos presentes no congresso de Karlsruhe .....	136

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>10</b>
<b>CAPÍTULO 1 – HISTORIOGRAFIA DA CIÊNCIA E A INTERFACE ENTRE HISTÓRIA DA CIÊNCIA E ENSINO</b> .....	<b>14</b>
<b>1.1 Breve histórico da história da ciência</b> .....	<b>14</b>
<b>1.2 História da ciência e ensino de ciências</b> .....	<b>19</b>
<b>CAPÍTULO 2 – A TRAJETÓRIA DE STANISLAO CANNIZZARO, QUÍMICO E PROFESSOR</b> .....	<b>26</b>
<b>CAPÍTULO 3 – O <i>SUNTO DI UN CORSO DE FILOSOFIA CHIMICA</i></b> .....	<b>43</b>
<b>3.1 - Antecedentes: O caminho até o <i>Sunto</i></b> .....	<b>43</b>
<b>3.2 - Alicerçando a química: um curso em oito <i>lezioni</i></b> .....	<b>46</b>
3.2.1 - <i>Prima lezione</i> .....	46
3.2.2 - <i>Seconda lezione</i> .....	51
3.2.3 - <i>Terza lezione</i> .....	55
3.2.4 - <i>Quarta lezione</i> .....	59
3.2.5 - <i>Quinta lezione</i> .....	69
3.2.6 - <i>Sesta lezione</i> .....	80
3.2.7 - <i>Settima lezione</i> .....	100
3.2.8 - <i>Ottava lezione</i> .....	102
<b>CAPÍTULO 4 – O CONGRESSO DE KARLSRUHE</b> .....	<b>122</b>
<b>4.1. A química no século XIX</b> .....	<b>122</b>
<b>4.2. Objetivo e organização do Congresso de Karlsruhe</b> .....	<b>126</b>
<b>4.3. Os organizadores do Congresso de Karlsruhe</b> .....	<b>130</b>
4.3.1 Kekulé.....	130
4.3.2 Wurtz.....	132
4.3.3 Weltzien.....	134
<b>4.4. Discussões do Congresso de Karlsruhe</b> .....	<b>135</b>
<b>4.5. Efeitos após o Congresso</b> .....	<b>139</b>
<b>4.6. Cannizzaro, professor</b> .....	<b>148</b>
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>154</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>158</b>

## INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da ideia desta tese teve início em indagações que surgiram durante o processo de elaboração de minha dissertação de mestrado. Na dissertação, focalizei as ideias e experimentos sobre a eletrólise feitos por Carlo Matteucci (1811-1868), um italiano que tocou a superfície do que seria uma pesquisa mais profunda sobre a estrutura da matéria realizada de maneira independente pelo inglês Michael Faraday (1791- 1867). Para realizar esse projeto, tive a oportunidade de passar três meses realizando pesquisas bibliográficas na biblioteca física do Museu Galileo, localizado na cidade de Florença, Itália. Muitas das fontes consultadas nessa ocasião falavam da importância de um personagem para a consolidação da química na Itália e no continente europeu: Stanislao Cannizzaro. Seu livro, ou, melhor dizendo, um opúsculo chamado *Sunto di un corso di filosofia chimica* (“Resumo de um curso de filosofia química”) era o mais citado pelas referências: muitos autores o descreviam como um livro “revolucionário” para a história da ciência.

Como o foco da minha pesquisa não tinha relação direta com os estudos feitos por Cannizzaro, tudo o que li até aquele momento sobre ele foi proveniente de fontes secundárias e sem muito aprofundamento de minha parte. Após o término da minha dissertação e a busca por um novo tema que me possibilitasse dar continuidade à pesquisa na área de história da química, o nome de Stanislao Cannizzaro logo se apresentou como possibilidade.

Durante o processo de elaboração de minha dissertação de mestrado, pude compreender melhor quais são as possibilidades de pesquisa na área de história da química e suas interfaces com o ensino de química. Pensando nessas possibilidades, o famoso opúsculo de Cannizzaro, citado acima, despontou como possível fonte primária de pesquisa e tema para uma tese. Vejamos por quê.

Durante meu curso de licenciatura em química, as disciplinas de química inorgânica, orgânica, analítica e físico-química nunca tiveram uma discussão profunda para que os alunos compreendessem conceitos básicos da química e como esses conceitos foram construídos ao longo dos anos. Durante toda a graduação, a química básica parecia algo acabado e finalizado que não necessitava discussão dos seus conceitos basilares. Nós só precisaríamos aceitar tudo que estava sendo dito e tomar aquilo como verdade.

Após essas indagações dos tempos de graduação e de mestrado, junto com profundas leituras, acredito que a elaboração de uma tese voltada para essa interface entre história da química e o ensino de química possa possibilitar discussões que não tive no tempo da licenciatura. Tais

discussões estão relacionadas à construção de alguns conceitos que nos parecem banais quando estamos estudando a química em um curso superior, tais como *pesos atômicos*, *pesos moleculares*, *a diferença entre átomo e molécula* e *densidade de gases*. Todos esses conceitos foram discutidos por Cannizzaro, e foi principalmente a partir da difusão de seu trabalho no congresso de Karlsruhe que alguns questionamentos do século XIX foram tratados com maior interesse e dúvidas em relação a teorias vigentes da época foram esclarecidas.

Os objetivos desta tese foram traçados a partir de discussões que surgiram da pesquisa e coleta de fontes primárias e secundárias sobre as ideias a respeito da estrutura da matéria na Itália no século XIX. Ao buscar um melhor entendimento sobre quais foram as contribuições de Cannizzaro para a química e o ensino da química naquele contexto histórico, algumas perguntas se colocaram:

- Quem foi Stanislao Cannizzaro?
- Qual o conteúdo do seu livro *Sunto di un corso di filosofia chimica*?
- Como esse livro contribuiu para a unificação de algumas ideias químicas da época?

A partir dessas três perguntas iniciais, nossa pesquisa historiográfica se voltou para documentos primários e secundários que tratam da atuação de Cannizzaro como professor e sua contribuição para a sistematização do ensino da química no século XIX. Outras perguntas surgiram em decorrência da análise dessa documentação:

- Como era a relação de Cannizzaro com seus alunos?
- O ensino da química feito por Cannizzaro influenciou de alguma forma o modo de ver a química na Europa do século XIX?
- Como Cannizzaro sistematizou pedagogicamente o *Sunto*, buscando que seus alunos tivessem maior compreensão da química?
- Que dificuldades estavam colocadas para os estudantes do século XIX compreenderem o significado dos conceitos de peso atômico, peso molecular, átomo e molécula?

Após a definição das perguntas norteadoras, nosso objetivo geral se voltou para o estudo da trajetória de Stanislao Cannizzaro como cientista e professor, e de seu livro *Sunto di un corso di filosofia chimica*. Investigamos em detalhes o conteúdo desse livro, os referenciais utilizados por Cannizzaro e os experimentos e cálculos propostos para o melhor entendimento dos conceitos de peso atômico, peso molecular, átomo e molécula. Dessa maneira, procuramos estabelecer correlações entre o ensino de química proposto por Cannizzaro e sua influência sobre o próprio

desenvolvimento da ciência química. Procuramos demonstrar que o viés pedagógico do pensamento de Cannizzaro lhe permitiu esclarecer pontos fundamentais que então se constituíam em obstáculos ao desenvolvimento da química naquele período.

Acreditamos que este trabalho pode também contribuir para melhor compreensão e aprofundamento das possibilidades de aproximação entre a história da ciência, em especial da química, e a formação inicial e continuada de professores da educação básica. Diferentes perspectivas na interface entre história da ciência e ensino podem ser exploradas a partir de estudos historiográficos, e esta tese se propõe a constituir uma contribuição dentre essas múltiplas possibilidades que estão sendo construídas.

Considerando os aspectos delineados até aqui, esta tese foi organizada em quatro capítulos. No primeiro capítulo abordamos a fundamentação teórica desta tese. O primeiro tópico desse capítulo trata de alguns aspectos relevantes da história da ciência ao longo do seu desenvolvimento inicial como disciplina acadêmica até a sua consolidação nas principais universidades e centros de pesquisas do mundo. Nesse contexto, apresentamos algumas discussões sobre a metodologia da historiografia da ciência. Ainda no primeiro capítulo, abordamos a interface entre a história da ciência e o ensino de ciências. Desde o século XIX até os dias de hoje, muitos cientistas, historiadores da ciência e educadores defendem a aproximação entre essas duas áreas. Diversos países, principalmente no pós-Segunda Guerra Mundial, se preocuparam com o desenvolvimento da ciência entre os jovens, e muitos projetos com essa interface surgiram nos currículos de diversos países. Também no Brasil, diversos documentos oficiais norteadores da educação em ciências recomendaram de alguma forma a inserção da história da ciência no ensino.

O segundo capítulo tem como foco a trajetória de Cannizzaro: sua formação acadêmica, as contingências decorrentes de sua posição política, seu amadurecimento como professor e pesquisador e o reconhecimento de seus contemporâneos. São apresentadas as contribuições Cannizzaro para a química, além das colaborações com Piria e Bertagnini.

O terceiro capítulo analisa o *Sunto di un corso di filosofia chimica*, sendo apresentados os seus antecedentes, características e as oito lições apresentadas por Cannizzaro. No quarto capítulo, focalizamos o congresso de Karlsruhe, procurando inicialmente inseri-lo no contexto histórico da química no século XIX e apresentar os problemas então decorrentes da heterogeneidade da linguagem científica adotada para descrição dos compostos químicos. Em seguida, abordamos a organização do congresso, as discussões nele ocorridas e suas consequências, destacando a



participação de Cannizzaro. O final do quarto capítulo discute algumas das estratégias didáticas de Cannizzaro que contribuíram para que suas ideias fossem compreendidas e adotadas por seus contemporâneos. Algumas considerações finais são apresentadas como encerramento desta tese.

## **CAPÍTULO 1 – HISTORIOGRAFIA DA CIÊNCIA E A INTERFACE ENTRE HISTÓRIA DA CIÊNCIA E ENSINO**

### **1.1 Breve histórico da história da ciência**

Em uma definição rápida e objetiva, Gavroglu (2004) afirma que a história da ciência (HC) busca estudar todas as pessoas e instituições envolvidas na compreensão do funcionamento da Natureza. Portanto, o seu objetivo maior seria entender a “ciência como fenômeno social e cultural”. Entretanto, essa definição simplista não contempla a multiplicidade das pesquisas voltadas para o que conhecemos hoje como história da ciência. Ao longo do processo de consolidação da disciplina acadêmica “história da(s) ciência(s)”, diversas visões foram propostas, difundidas e discutidas (ALFONSO-GOLDFARB, 2004).

No início do século XX, muitos trabalhos de HC influenciados pelo positivismo de August Comte (1798-1857) se disseminaram na comunidade acadêmica. Podemos dizer que esses trabalhos foram o início de uma longa caminhada rumo à institucionalização da HC como área de estudo e pesquisa nas universidades. Trabalhos desse período tinham como temas diversos campos da ciência, tais como a história da geometria pré-euclidiana, astronomia pré-ptolomaica, matemática babilônica, matemática e astronomia na Antiguidade, bem como a Revolução Científica do século XVI (GAVROGLU, 2004).

O grande aumento de trabalhos de HC no início do século XX se deu em especial pela facilidade de encontrar fontes que corroboravam a ideia de uma história segundo a qual a ciência seria marcada pelos feitos dos grandes homens (GAVROGLU, 2004). Esses trabalhos não tinham o foco de estudar a ciência como um fenômeno social e cultural: seu objetivo era descrever minuciosamente os maiores feitos científicos assim considerados naquela época. Nesse período, não existia espaço na história da ciência para as mulheres, artesãos e cidadãos comuns que de alguma forma se envolveram com o “fazer ciência”.

Os historiadores da ciência, levados pelo viés positivista, acreditavam que a implantação da HC como disciplina acadêmica poderia levar a uma evolução do pensamento dos cientistas que trabalhavam nas bancadas. Estudar a história de sua ciência poderia servir para diminuir os “erros” e conseqüentemente aumentar os “acertos” em suas teorias e experimentos.

Um exemplo desse período é o caso do francês Paul Tannery (1843-1904), cujo objetivo

principal era estudar o desenvolvimento, ascensão e a queda da matemática grega. Para ele, somente o entendimento profundo do declínio da matemática grega poderia explicar se, em algum momento próximo, as pesquisas em matemática poderiam vir a perder apoio financeiro. Tal preocupação se baseava no fato de que a ciência de sua época estava se tornando cada vez mais utilitarista e, assim, a matemática pura seria um dos campos científicos que primeiro teria suas verbas reduzidas (GAVROGLU, 2004).

Beltran *et al.* (2014, p. 35) afirmam que

O resultado desse modelo historiográfico continuísta, que obrigava a ciência a olhar para o passado e selecionar apenas o que havia permanecido, é anacrônico e indica que todo o conhecimento do passado tinha como objetivo evoluir para chegar à ciência de hoje (...) desconsiderando toda a complexidade do fazer científico, os debates ocorridos, a convivência de diferentes ideias num mesmo período e mesmo as influências sociais e econômicas que norteiam a ciência.

Outro autor que buscou justificar a história da ciência como disciplina acadêmica foi George Sarton (1884-1956), que relacionou a HC com um novo “humanismo”: a institucionalização dessa área poderia contribuir para a “transformação dos cientistas em cidadãos” (GAVROGLU, 2004, p.42). Sarton acreditava que a HC poderia juntar os dois mundos, o das humanidades e o dos cientistas de bancada (GAVROGLU, 2004).

A importância de Sarton para a consolidação do campo da HC é notável. No ano de 1913, ele e outros colaboradores de peso, como Henri Poincaré (1854-1912), Svante Arrhenius (1859-1927), Georg Cantor (1845- 1918), Émile Durkheim (1858-1917), Wilhelm Ostwald (1853-1932) e William Ramsay (1852-1916), fundaram a revista *Isis*, a mais antiga e uma das mais importantes revistas especializadas em HC até os dias atuais (DEBUS, 2004).

A partir dos anos 1930, o modo de escrever sobre a história da ciência passou a sofrer modificações. Apesar de o positivismo ainda ter forte influência sobre diversos autores, surgem trabalhos que incorporam aspectos sociológicos ao desenvolvimento das ciências.

No ano de 1931, aconteceu em Londres o *II Congresso Internacional de História da Ciência*. Diversos historiadores da ciência soviéticos compareceram ao evento, dentre os quais estava o físico Boris Mikhailovich Hessen (1893-1936) – cujo trabalho, intitulado “The Social and Economic Roots of Newton’s *Principia*”, chamou bastante atenção (FREIRE JR, 1993).

O trabalho de Hessen utilizava o materialismo dialético marxista para compreender o sentido dos *Principia* na época em que Newton viveu e desenvolveu seus estudos. Esse trabalho representou um marco de um novo olhar sobre a história da ciência, e também uma tentativa de

superar o viés positivista dos estudos anteriores (FREIRE JR, 1993). A história da ciência começou a passar lentamente de um estado no qual as pesquisas eram voltadas para a compatibilidade interna das “grandes obras”, em um reforço constante do talento dos cientistas, pesquisadores ou filósofos naturais do passado, para uma abordagem que incluía aspectos econômicos, políticos, religiosos e sociais diversos.

Esses diferentes pontos de vista levaram a um debate, hoje superado, entre as correntes ditas “internalista” e “externalista”. Uma das questões de fundo se relacionava ao surgimento da ciência moderna: que fatores teriam proporcionado a emergência da ciência no período e local em que ela surgiu? Para os externalistas, a ciência moderna seria o resultado dos fatores sociais, econômicos e políticos no entorno dos cientistas e do fazer científico. Para os internalistas, seria consequência de razões metodológicas e teóricas próprias do funcionamento da ciência (CONDÉ, 2017).

Um dos principais representantes do internalismo foi o historiador da ciência e filósofo francês Alexandre Koyré (1892-1964). Seu internalismo é caracterizado por suas convicções em relação ao realismo matemático, cartesiano e platônico. Em seus primeiros trabalhos foi influenciado pelo círculo matemático de Edmund Husserl (1859-1938), um dos propositores da fenomenologia (CONDÉ, 2017; GAVROGLU, 2004). Para Koyré, a ciência se justifica de forma independente de qualquer aspecto ou contexto social. Defendeu que a ciência é teoria acima de tudo, e que até mesmo os experimentos derivariam suas implicações do “uso da razão sobre a experiência” (CONDÉ, 2017, p. 39).

Do lado do externalismo, pode-se destacar o filósofo e historiador da ciência Edgar Zilsel (1891-1944). Para Zilsel, o desenvolvimento da ciência moderna teria sido algo muito mais complexo, tendo ocorrido por meio da contribuição de fatores sociais e econômicos anteriores. Em seu artigo mais célebre, intitulado “The sociological roots of science”, ele argumenta como as classes menos favorecidas também tiveram um papel importante no desenvolvimento da ciência, tal como a dos artesãos, que foram de suma importância para a fabricação de instrumentos científicos (ZILSEL, 2000 [1942]). Diferente de Hessen, Zilsel não tinha como principal interesse utilizar o materialismo histórico para analisar as ciências: embora sua análise social da ciência fosse influenciada diretamente pela teoria marxista, não se restringiu a ela (ÁVILA, 2019).

A controvérsia entre internalismo e externalismo teve influência importante para o desenvolvimento da história da ciência:

(1) ela nos mostrou um entendimento mais amplo dos muitos fatores envolvidos no funcionamento da ciência; (2) abriu caminho epistemológico para o aprofundamento da questão sobre o papel das práticas sociais na produção do conhecimento científico; e assim (3) preparou o terreno para a assimilação da ideia trazida por [Thomas] Kuhn de que existe ‘um papel para a história’ na construção do conhecimento científico, afirmando, com isso, a ideia de historicidade da ciência (CONDÉ, 2017, p. 32).

Muitos pesquisadores atribuem a Thomas Kuhn (1922-1996) e a seu livro *A estrutura das revoluções científicas* um papel marcante para a história da ciência (ÁVILA, 2019; CONDÉ, 2017; GAVROGLU, 2004; ALFONSO-GOLDFARB *et al.*, 2004). A *Estrutura* foi primeiramente publicada na *International Encyclopedia of Unified Sciences*, um projeto que abrangia história, filosofia e sociologia da ciência. De acordo com Ávila (2019, p. 120), o livro de Kuhn era parte do “segundo número do segundo volume, dedicado aos Fundamentos da Unidade da Ciência”.

Segundo Kuhn (2013), apesar das perspectivas internalista e externalista terem se desenvolvido como autônomas, elas seriam, “de fato, vieses complementares”. Assim, Kuhn e a *Estrutura* promoveram a convergência entre as duas visões de história da ciência, mostrando que, para entender a ciência, era necessário olhar não só para os aspectos científicos, mas também para a história, sociologia e a filosofia. Na opinião de Condé (2017), “Kuhn procurava, em certa medida, uma conciliação dessas duas abordagens e, de algum modo, conseguiu responder aos interesses dos dois lados do debate” (CONDÉ, 2017, p. 88). Ávila (2019) argumenta que não existia uma “metodologia kuhniana”: seria mais adequado falar em uma “tradição kuhniana” no modo de escrever sobre a história da ciência.

Para Kuhn, a ciência seria uma atividade humana interessada em solucionar problemas – em seu livro, ele se refere a isso como a busca pela resolução de “quebra-cabeças”. Essa resolução de problemas estaria relacionada a um certo paradigma que guiaria os cientistas e, conseqüentemente, a pesquisa em si; ou seja, um paradigma determinaria o tipo de ciência que aquele pesquisador faria ao longo de sua carreira. O paradigma delinearía não apenas o modo de agir do cientista, mas também quais os problemas a serem resolvidos e os métodos para sua resolução (KUHN, 2013).

A chamada “ciência normal” tomaria a maior parte do tempo dos cientistas, que estariam ocupados em resolver esses quebra-cabeças até que uma série de “anomalias” surgisse no paradigma vigente, gerando um período de instabilidade. O tempo em que a ciência normal está passando por essa crise no paradigma é chamado por Kuhn de ciência extraordinária ou

revolucionária, da qual emerge um novo paradigma. Em seu livro, Kuhn cita diversos casos históricos da ciência com os quais ele busca sustentar esse modelo (KUHN, 2013).

Beltran *et al.* (2014, p.42) destacam a importância do livro de Kuhn para a história da ciência:

Para a História da Ciência abriam-se novas possibilidades, pois permitiu que a ciência fosse estudada no contexto de sua produção, buscando o historiador compreendê-la como fruto de uma determinada cultura, num dado período de tempo, deixando-se de lado a ideia de pseudociência e dos grandes precursores. Assim, a ciência atual deixou de ser o padrão para as ciências do passado e tornava-se mais uma entre outras, nem melhor e nem a mais completa.

Mesmo tendo aberto novas possibilidades para a historiografia da ciência, as ideias de Kuhn trouxeram consigo uma série de problemas que geraram muitas críticas de historiadores da ciência.

Alfonso-Goldfarb *et al.* (2004, p. 53) assim descrevem esses problemas:

O excessivo descontínuismo assumido por esse modelo não permitiu, por exemplo, avaliar a tendência à continuidade que parece ter existido tradicionalmente na *praxis* da ciência, mesmo nos momentos em que as teorias passavam por reformulação. Além disso, há indicações claras de que Kuhn tenha apoiado sua definição de ciência paradigmática nas ciências físicas. Assim, ao estender essa definição a outras ciências, acabou impondo um modelo pouco adequado às singularidades destas, desvalorizando suas histórias pré-modernas – que em geral considerava pré-paradigmáticas – e tornando muitas vezes incompreensível a sua inserção na modernidade.

As mesmas autoras afirmam que, apesar das críticas ao trabalho de Kuhn, foi em consequência de suas ideias que os historiadores da ciência se viram forçados a rever seus modelos historiográficos tradicionais. Isso foi importante para auxiliar e motivar o surgimento de novas tendências historiográficas, que até os tempos presentes vêm sendo moldadas e modificadas.

A contemporânea historiografia da ciência inclui características como: (1) a observação minuciosa de estudos de caso; (2) a análise não continuísta – sem julgar o passado com valores da ciência atual; (3) investigar a relação e as sobreposições de rupturas e permanências ao longo da história da ciência; (4) o cuidado com a complexidade dos documentos históricos; e (5) a busca por recortes temáticos poucos explorados na literatura (ALFONSO-GOLDFARB *et al.*, 2004; PORTO, 2019).

Essas características gerais orientam o desenvolvimento do estudo de caso histórico no presente trabalho, que analisa a trajetória científica de Stanislao Cannizzaro no contexto de sua época. Em particular, se busca analisar como seu livro intitulado *Sunto di un corso di filosofia chimica*, escrito com a preocupação de orientar o ensino de química, exerceu importante papel no

próprio desenvolvimento dessa ciência. Assim sendo, esta tese se situa em um campo que aproxima a história da ciência e o ensino de química. Essa interface vem sendo objeto de muitos estudos nas últimas décadas, e a próxima seção apresenta algumas temáticas que vêm sendo discutidas.

## 1.2 História da ciência e ensino de ciências

Desde o final do século XIX e início do século XX, vem sendo proposta a inclusão da história da ciência no ensino de ciências (MATTHEWS, 1989). Em 1895, Ernst Mach (1838-1916) defendeu uma abordagem filosófica e histórica para o ensino de ciências nas escolas em seu artigo intitulado “On instruction in the classics and the sciences” (MATTHEWS, 1989). Além dele, ainda no século XIX, o físico e historiador da ciência francês, Pierre Duhem (1861-1916), também argumentou em favor do método histórico para o ensino de ciências, mais precisamente da física (DUHEM, 1991, p. 268).

Com a consolidação da história da ciência como disciplina acadêmica – em especial na segunda metade do século XX – a HC passou a ser defendida por diversos cientistas, pesquisadores, educadores, historiadores e associações científicas como instrumento para utilização no ensino de ciências (ROZENTALSKI, 2018; HOLTON, 2003; MATTHEWS, 1995, 1989).

Uma das iniciativas relevantes para a área nos EUA foi consolidada pelo químico, historiador e presidente da Universidade Harvard, James Bryant Conant (1893-1978). Durante a Segunda Guerra Mundial, Conant trabalhou diretamente com Vannevar Bush (1890-1974), do MIT. Conant afirmou ter ficado impressionado com a situação de que jovens soldados, sem nenhum conhecimento sobre uma sociedade livre, foram mandados para uma batalha sem nem saber o que estavam defendendo. Por conta disso, ele considerou que o principal objetivo de uma universidade ou faculdade deveria ser tornar os cidadãos mais instruídos em assuntos científicos e seus limites. Para Conant, os limites da ciência só poderiam ser compreendidos se o seu ensino fosse baseado em estudos de caso históricos e filosóficos. Esse plano foi publicado, em forma de manifesto, no livro intitulado *General Education in a Free Society* (1945), que teve ampla distribuição por todo o território dos EUA (CONANT, 1957).

No contexto da Guerra Fria, após o lançamento do satélite artificial *Sputnik* (1957) pela União Soviética, o governo dos EUA buscou formas de avançar com a pesquisa científica, e investiu na reformulação de currículos de ciências para os estudantes em fase escolar. Alguns

programas, como *Physical Science Study Committee* (PSSC), *Chemical Education Material Study* (CHEM Study) e *Harvard Project Physics Course* (HPPC), foram implantados para a formação de professores de ciências e também como currículo escolar e universitário. O HPPC teve a colaboração do físico e historiador da ciência Gerald Holton (n. 1922) no início dos anos 1960, e incluía aspectos históricos e filosóficos para o ensino de ciências (MATTHEWS, 1989). Sua estrutura era fundamentada em seis temáticas, correspondentes a seis volumes, e seus conteúdos se baseavam em uma perspectiva histórica para introduzir os conceitos de física para os alunos (HOLTON, 1969).

Entre os argumentos utilizados por pesquisadores para a continuidade e ampliação de projetos que envolviam a história e a filosofia da ciência (HFC) no ensino de ciências, Matthews (1989, p. 4) cita que tais projetos poderiam gerar o aumento do interesse pelas ciências e melhorar o pensamento crítico dos estudantes, pois a “História e filosofia da ciência geram uma face humanizada para as ciências, que de alguma forma pode superar a imagem problemática do cientista”.

Ainda nos EUA, no final dos anos 1960 e início dos 1970, a importância da reflexão sobre o papel da história da ciência no ensino de ciências foi crescendo e ganhando maior destaque na comunidade de professores de física (ROZENTALSKI, 2018, p.24-25). Entretanto, somente nos anos 1980 e 1990 se consolidou uma comunidade presente nas discussões acadêmicas, em eventos científicos e no estabelecimento de periódicos dedicados à interface entre história da ciência e ensino (ROZENTALSKI, 2018).

As discussões nessa interface levaram à reformulação de currículos em diversos países, como EUA, Holanda, Dinamarca, Inglaterra e País de Gales, que passaram a incluir abordagens históricas mais elaboradas e que buscavam na HC um suporte para as questões de ensino-aprendizagem em ciências (MATTHEWS, 2015, 1995).

Na perspectiva do ensino de ciências no Brasil, diversos documentos oficiais mostram a existência de demandas pela inserção da HC no ensino de ciências. Porto (2019) mostra que, desde a primeira metade do século XX – mais precisamente em 1931, com a Reforma Francisco Campos – a história da ciência já era um tema recomendado no ensino de química. Devemos considerar que essa visão era pautada pelo viés positivista então predominante (PORTO, 2019).

A partir da Lei de Diretrizes e Bases da Educação Nacional (LDBEN) de 1996, atualmente em vigor com muitas modificações, é possível observar uma inquietação com o ensino de ciências



para além de somente se preocupar com o conteúdo: “A partir dessa lei observa-se uma reorientação no sentido de se compreender o conhecimento científico-tecnológico como portador de uma história” (PORTO, 2019a, p. 142). Diretrizes curriculares oficiais produzidas a partir de então mostram a preocupação com a inserção da HC no ensino de ciências. Documentos como os *Parâmetros Curriculares Nacionais para o Ensino Médio* (PCNEM) e suas orientações complementares (PCN+), por exemplo, recomendaram esse tipo de abordagem para os conteúdos de Ciências da Natureza e suas Tecnologias. Nos PCN+, a parte referente ao ensino de química inclui uma seção dedicada à “Contextualização Sociocultural da Ciência”, na qual se encontra a seguinte habilidade a ser desenvolvida pelos alunos do Ensino Médio:

Reconhecer e compreender a ciência e tecnologia químicas como criação humana, portanto inseridas na história e na sociedade em diferentes épocas; por exemplo, identificar a alquimia, na Idade Média, como visão de mundo típica da época. Perceber o papel desempenhado pela Química no desenvolvimento tecnológico e a complexa relação entre ciência e tecnologia ao longo da história; por exemplo, perceber que a manipulação do ferro e suas ligas, empírica e mítica, tinha a ver, no passado, com o poder do grupo social que a detinha, e que hoje, explicada pela ciência, continua relacionada a aspectos políticos e sociais (BRASIL, 2002, p. 92).

O texto sugere uma especial preocupação com possíveis anacronismos ao se utilizar a HC no ensino de ciências – um aspecto importante quando se considera a formação do pensamento crítico dos alunos. Outro aspecto que se evidencia nesse trecho dos PCN+ é a dimensão sociocultural envolvida em cada período histórico colocado em foco. Esse documento mostra uma abordagem embasada em princípios da contemporânea historiografia da ciência, ao considerar aspectos internos e externos das ciências, bem como rupturas e continuidades na HC (BELLETTATO e BELTRAN, 2015).

Mais recentemente, as diferentes versões da Base Nacional Comum Curricular (BNCC), produzidas entre 2016 e 2018, mostram algumas evidências de que a inserção da HC continua a ser recomendada para as disciplinas de ciências naturais (MARTINS e BUFFON, 2017). Esse documento deixa claro que o ensino das ciências naturais deve ser voltado para as dez competências gerais explicitadas em suas primeiras páginas. Para isso, a BNCC prevê que o ensino de física, química e biologia vá além de uma dinâmica conteudista, e em certos trechos são mencionados os aspectos históricos e sociais das ciências, considerando suas rupturas e continuidades (BRASIL, 2018, p. 547). Essa visão reflete a influência de aspectos contemporâneos da historiografia da ciência, presentes em trabalhos de diversos pesquisadores da área (PORTO, 2019;

ROZENTALSKI, 2018; GATTI e NARDI, 2016; BELTRAN *et al.*, 2014).

Considerando que diversos currículos internacionais e nacionais propõem a inserção da história da ciência no ensino de ciências, é relevante verificar os motivos e as vantagens apontadas para justificar essa inserção.

Talvez o mais conhecido defensor da HC no ensino de ciências na atualidade seja o australiano Michael R. Matthews. Em um artigo traduzido para o português, Matthews fez alguns apontamentos sobre a importância da implementação da HC no ensino, e quais as possíveis contribuições para a formação do aluno e do professor:

A tradição contextualista assevera que a história da ciência contribui para o seu ensino porque: (1) motiva e atrai os alunos; (2) humaniza a matéria; (3) promove uma compreensão melhor dos conceitos científicos por traçar seu desenvolvimento e aperfeiçoamento; (4) há um valor intrínseco em se compreender certos episódios fundamentais na história da ciência – a Revolução Científica, o darwinismo, etc.; (5) demonstra que a ciência é mutável e instável e que, por isso, o pensamento científico atual está sujeito a transformações que (6) se opõem à ideologia científicista; e finalmente, (7) a história permite uma compreensão mais profícua do método científico e apresenta os padrões de mudança na metodologia vigente (MATTHEWS, 1995, p. 171-172).

Para Matthews, a história da ciência pode oferecer diversos benefícios para o ensino. Os aspectos sociais, históricos, epistemológicos e filosóficos podem ajudar tanto no desenvolvimento do pensamento crítico do aluno quanto na compreensão mais profunda dos conteúdos escolares estudados. Ao demonstrar o lado humano do trabalho do cientista, a história permite desmitificar a visão de que a ciência é feita somente por homens brancos, “gênios” e europeus ou estadunidenses (MATTHEWS, 2014).

Matthews (2014) identificou duas formas de inserção da HC no ensino. A primeira seria a abordagem histórica abrangendo completamente uma disciplina específica: por exemplo, em uma disciplina de termodinâmica para o ensino superior, o professor poderia organizar os conteúdos com base na construção histórica de cada um, o que poderíamos chamar de um grande estudo de caso. A segunda forma seria por meio de pequenos estudos de caso pontuais ligados ao conteúdo da disciplina. Por exemplo, em uma disciplina de química para o ensino médio, seria muito complexo para o professor organizar todo o conteúdo baseado na HC; entretanto, a história pode surgir de maneira pontual em conteúdos específicos, contribuindo assim para o processo de ensino-aprendizagem.

Embora a inserção da HC no ensino se constitua em estratégia útil para uma abordagem

contextual, caso seja mal aplicada ela pode trazer resultados indesejados. É fundamental que o professor, do ensino médio ou superior, tenha formação adequada, especialmente em relação a questões de natureza historiográfica (PORTO, 2019). Isso permitirá ao docente selecionar fontes confiáveis e atualizadas para planejar seu currículo e, por exemplo, elaborar sequências didáticas (ALFONSO-GOLDFARB *et al.*, 2016).

Porto (2019) afirma que a qualidade das fontes de informação sobre a HC é uma questão importante, sendo necessário um olhar crítico sobre os materiais disponíveis. Atualmente, diversos meios de comunicação – como televisão, internet, livros didáticos, revistas de divulgação científica – acabam por transmitir conteúdos que, muitas vezes, são equivocados ou reforçam estereótipos.

Além disso, problemas relacionados à abordagem da História da Ciência (...) parecem persistir: presença de erros factuais grosseiros; não consideração do contexto social, político, econômico e cultural no processo de produção do conhecimento científico; concepção de progresso científico exclusivamente por descobertas fabulosas realizadas por gênios; glorificação da ciência atual e menosprezo pelos debates científicos do passado, estimulando a ideia de que os conhecimentos científicos atuais são verdades imutáveis (PORTO, 2019a, p. 148).

Porto (2019) argumenta que muitos desses erros decorrem da consulta a fontes desatualizadas quando da criação desses materiais, sejam materiais didáticos como livros ou vídeos, ou mesmo programas de televisão e internet de caráter documental.

Höttecke e Silva (2011) também mostram como a falta de subsídios adequados para professores e alunos afeta a implementação da HC no ensino. Para esses pesquisadores, o livro didático é uma das fontes de pesquisa mais utilizadas por professores e alunos, influenciando até mesmo nas metodologias adotadas em sala de aula, ou seja, boa parte dos professores acaba baseando suas aulas exclusivamente na abordagem que os livros didáticos trazem. Não é raro que esses livros não tenham nenhum conteúdo sobre a HC, ou mesmo que, quando existe alguma situação que propicie a abordagem histórica, ela ocorra de forma enviesada ou somente como uma curiosidade no canto da página.

O Quadro 1 mostra uma comparação dos conteúdos de história e filosofia da ciência que são desejados para o ensino em relação aos conteúdos encontrados nos livros didáticos por Höttecke e Silva (2011).

**Quadro 1** - Comparação entre os conteúdos de HFC desejáveis e os encontrados nos livros didáticos.

<b>Visão desejável da HFC em livros didáticos</b>	<b>HFC incluída nos livros didáticos</b>
Relatos históricos que promovem visões adequadas sobre a natureza da ciência (NdC) e retratam a ciência como um empreendimento social.	Narrativas históricas que reforçam a visão empírica indutiva ingênua da ciência. Influências sociais e culturais raramente são discutidas.
Conteúdo de livros didáticos adequado para alunos e professores aprenderem sobre HFC.	Informações históricas resumem-se a datas, nomes e cronologias.
Conteúdo histórico combinado e integrado ao conteúdo científico.	Conteúdos históricos isolados em caixas dispensáveis para a aprendizagem de conteúdos científicos
Atividades que fomentam a reflexão explícita sobre a NdC.	As noções sobre NdC são transmitidas implicitamente. Não existem atividades que abordem a NdC.
Trabalho colaborativo de historiadores, filósofos e escritores de livros didáticos.	Historiadores e filósofos não estão envolvidos na redação de livros didáticos.

Fonte: Höttecke e Silva (2011).

Pode-se observar que os objetivos desejados estão distantes de serem alcançados tendo somente os livros didáticos como fontes para alunos e professores. Para que se possa ir além do livro didático, duas condições são necessárias. A primeira é que a formação inicial ou continuada dos professores inclua a discussão de questões relativas à historiografia da ciência, e que as possibilidades e importância da inserção da HFC no ensino também estejam inseridas no currículo. A segunda condição está relacionada à primeira e se relaciona ao foco de nosso trabalho. Para a formação inicial e continuada dos professores são necessários materiais didáticos, documentos primários, trabalhos historiográficos e outras fontes que possam servir de subsídios para pesquisa e consulta dos professores em formação.

A relativa escassez de materiais acessíveis a professores e futuros professores é consequência da própria institucionalização da história da ciência em nosso país. Como vimos anteriormente, a história da ciência estava estabelecida como disciplina independente em universidades estrangeiras nos anos 1950; entretanto, no Brasil, os primeiros programas de pós-graduação especificamente dedicados à formação de historiadores da ciência só foram criados na década de 1990. Portanto, o ainda pequeno número de profissionais capacitados a realizar estudos historiográficos da ciência sob uma perspectiva atualizada, e também a trabalhar na interface entre a história da ciência e o ensino, torna a disseminação dessas abordagens por todo o país um processo ainda lento.

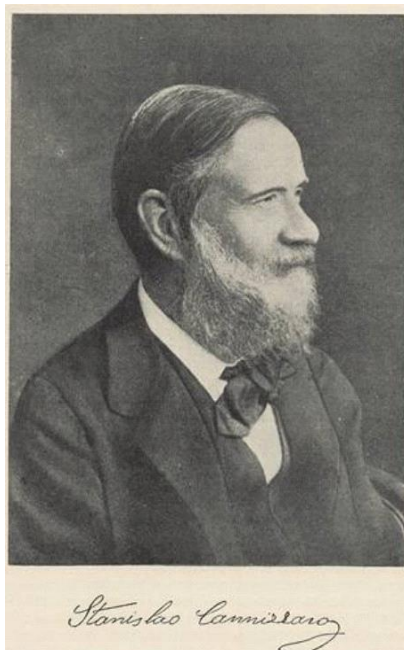
Assim sendo, esta tese se propõe a oferecer uma contribuição para esta área de interface, na forma de um estudo de caso histórico. Esta tese se apresenta como um estudo qualitativo,

baseado em documentos primários e fontes secundárias e orientado por aspectos contemporâneos da historiografia da ciência. O foco recai sobre o *Sunto di un corso di filosofia chimica*, seus aspectos didáticos e a influência dessa obra de Cannizzaro sobre o desenvolvimento posterior da química. Foram buscados os textos de autores que antecederam a Cannizzaro para entender como esse químico italiano os interpretou e desenvolveu um novo olhar para questões então pouco claras na ciência química. Para que essa análise seja possível, é preciso compreender o contexto científico da época e a trajetória do próprio autor. Dessa forma, o próximo capítulo é dedicado a apresentar Cannizzaro em seu contexto.

## CAPÍTULO 2 – A TRAJETÓRIA DE STANISLAO CANNIZZARO, QUÍMICO E PROFESSOR

Stanislao Cannizzaro (Figura 1), nascido na cidade de Palermo em 13 de julho de 1826, era filho de Mariano e Anna Di Benedetto. Com seis irmãs e três irmãos, era o filho caçula dos Cannizzaro. Sua família, por parte de pai, tinha um longo histórico de fidelidade à Família Real (os Bourbon, uma família de nobres franceses que tinham o controle das Duas Sicílias em meados do século XIX), e seu pai foi o diretor-geral da polícia siciliana nos anos de maior tensão política da região (PAOLONI e TOSTI-CROCE, 1989). Na família de sua mãe, por sua vez, havia simpatia pelas ideias patrióticas de unificação da Itália. Tais ideias foram importantes para a formação do jovem Stanislao, que viria a participar da luta pela unificação. Seus tios por parte de mãe lutaram ao lado de Giuseppe Garibaldi (1807-1882) pelo fim da dominação dos Bourbon. Segundo Zingales (2011), três dos tios de Cannizzaro estão sepultados como heróis de guerra pela unificação da Itália na Igreja de São Domênico, em Palermo.

Figura 1- Retrato e assinatura de Cannizzaro



Fonte: Edgar Fahs Smith Collection, Kislak Center for Special Collections, Rare Books and Manuscripts, University of Pennsylvania.

Os primeiros estudos de Cannizzaro foram realizados em casa, com a ajuda da mãe, e posteriormente prosseguiram no *Ginnasio Comunale di Palermo*. Aos 10 anos, o jovem Stanislao ficaria órfão de pai, falecido aos 62 anos. No ano seguinte, em 1837, uma grande epidemia de cólera devastou parte da população da Itália, e também vitimou dois dos irmãos de Cannizzaro. Ele próprio ficou bastante debilitado pela doença, o que o obrigou a se afastar da escola naquele ano. Cannizzaro retomou depois seus estudos no *Reale Collegio Convito Carolino Calasanzio* (Figura 2), que posteriormente foi renomeado em homenagem ao ilustre químico que estudou naquele prédio até o ano de 1841. Os registros escolares mostram que o jovem tinha excelentes notas em aritmética, sendo considerado o melhor de sua turma nessa disciplina.

Figura 2- Fachada do antigo *Liceo Carolino Calasanzio*, já renomeado como *Liceo Scientifico Stanislao Cannizzaro*



Fonte: [https://it.wikipedia.org/wiki/Liceo\\_scientifico\\_statale\\_Stanislaio\\_Cannizzaro](https://it.wikipedia.org/wiki/Liceo_scientifico_statale_Stanislaio_Cannizzaro)

Na Sicília, como na maior parte da Itália meridional, as escolas estavam sob o controle absoluto da Igreja Católica, que ditava as disciplinas e o conteúdo a serem lecionados. Por conta disso, as disciplinas ministradas nessa escola não abrangiam as ciências naturais: a formação de Cannizzaro foi basicamente humanística, incluindo as disciplinas de gramática, retórica, filosofia, francês, aritmética, álgebra, geometria elementar, geografia, história grega e romana (AICGA, 1926). Vale ressaltar que, naquele momento, era comum a não existência de formação em ciências naturais nas etapas mais básicas dos estudos, pois o ensino escolástico ainda estava muito enraizado

nas escolas. Além disso, a escolarização mais profunda era vista pela Igreja como uma arma para os revolucionários, pois a disseminação do conhecimento poderia fazer mais pessoas se revoltarem contra ela e assim lutarem pela independência de todo o território meridional. Os revolucionários olhavam para a educação como um meio introdutório para o ingresso na luta, em especial, para a alfabetização da população (CHIOSO, 2019). Estima-se que apenas 2% da população na península italiana era capaz de ler e escrever (ZINGALES, 2011). Nas universidades, as ciências modernas já estavam sendo introduzidas havia décadas.

Após terminar a escola, com 15 anos, Cannizzaro ingressou na Faculdade de Medicina da Universidade de Palermo, na qual permaneceu até o final do ano de 1845 – apesar de não ter se formado como médico. Na Universidade de Palermo, Cannizzaro cursou diversas disciplinas de literatura e de matemática que não faziam parte do currículo de medicina. Na Faculdade de Medicina teve início seu interesse pela química, com a companhia do amigo e professor de fisiologia, Michele Foderà (1792-1848).

Não existia um laboratório de química na universidade. Até então, as aulas eram realizadas somente de forma oral, sem quaisquer experimentações ou práticas. Assim, era na casa do próprio professor que os dois realizavam experimentos que envolviam aspectos de biologia, química e fisiologia. Apesar das universidades já adotarem os estudos das ciências naturais em seu currículo, a estrutura física das instituições que se baseavam no sistema escolástico não contemplava a necessidade de um laboratório de ciências. Portanto, era comum que universidades da época não contassem com locais específicos para a realização de experimentos.

O estudo da fisiologia com Foderà impulsionou Cannizzaro a assistir as aulas do professor de química filosófica e farmacêutica, Filippo Casoria (1809-1861), que, pela falta de um laboratório apropriado, fazia experimentos na sala de aula. Segundo Zingales (2011), essa falta de estrutura vai levar Cannizzaro a lutar durante toda a sua vida por ambientes apropriados para o estudo da química.

Em outubro de 1845, Cannizzaro abandonou seus estudos para viver com sua irmã, Angelina, em Nápoles. Ela era casada com o marquês Ruffo, filho do primeiro-ministro de Ferdinando II, rei das duas Sicílias de 1830 até 1859. Durante o período em Nápoles, Cannizzaro participou do *VII Adunanza degli Scienziati Italiani*<sup>1</sup>, no qual apresentou um trabalho sobre zoologia, anatomia comparada e fisiologia, intitulado “Osservazioni intorno ala teoria di Weber

---

<sup>1</sup> “Sétimo Encontro dos Cientistas Italianos”.



sulla contrazione muscolare; Quesiti intorno al sistema nervoso periférico e centrale degli animali vertebrati e invertebrati; Osservazioni intorno all'assorbimento”<sup>2</sup>. Nessa ocasião, o físico Macedonio Melloni (1798-1854) se interessou pelo trabalho do jovem cientista, e posteriormente o apresentou para Raffaele Piria (1814-1865), professor de química da Universidade de Pisa, considerado um dos mais brilhantes químicos de seu tempo. Sobre a influência desses personagens em sua formação, Cannizzaro escreveu:

Em minha educação intelectual, eu mantive os passos da longa amizade com Foderà, da curta assistência com Melloni e, finalmente, pela prática realizada por dois anos no laboratório de Piria, que foi meu verdadeiro mestre em química (CANNIZZARO, 1926, p. 7).

Piria se mostrou muito interessado por Cannizzaro e lhe ofereceu uma vaga de trabalho como instrutor de química na Universidade de Pisa. Naquele momento, Piria tinha a intenção de criar uma escola italiana de química na cidade de Pisa e, por isso, buscava jovens que fossem promissores para o seu projeto. Ele ofereceu uma posição de *Preparatore straordinario* para Cannizzaro, que permaneceu nessa vaga por dois anos letivos, de 1845-46 a 1846-47. Ele era o encarregado de preparar e ajudar nas aulas de química orgânica e inorgânica, auxiliando o professor em suas experiências demonstrativas. Após as aulas, passava o resto do dia no laboratório com Piria, auxiliando em suas pesquisas sobre salicina, populina, asparagina e derivados da naftalina.

Na maioria das vezes, eu agia como uma simples testemunha, observando com atenção e em silêncio esse modelo insuperável de ordem, precisão e elegância que era Piria ao experimentar e analisar. De tempos em tempos ele delegava para mim a continuação de alguma experiência ou análise que ele havia iniciado ou alguma preparação de material que ele precisava; o que eu tinha que fazer seguindo fielmente as instruções precisas que ele dera (CANNIZZARO, 1926, p. 7).

Durante esse período, Cannizzaro criou laços de amizade com outros dois jovens que trabalhavam com Piria, Cesare Bertagnini (1827-1857) e Sebastiano De Luca (1820-1880). Ambos tinham ideais patrióticos, assim como Cannizzaro (ZINGALES, 2011). Os anos letivos que Cannizzaro passou em Pisa foram politicamente muito conturbados para a península italiana. Em toda a Itália meridional, as medidas restritivas de Ferdinando II se tornaram mais rígidas, o que fez aflorar o sentimento de patriotismo da população.

Nesse momento, Cannizzaro já estava trabalhando em algumas pesquisas próprias. Porém,

---

<sup>2</sup> Esse trabalho é citado em um de seus escritos, chamado “Scritti intorno ala Teoria Molecolare ed Atomica ed ala Notazione Chimica” (CANNIZZARO, 1896).

no verão de 1847, em uma viagem para visitar sua família em Palermo, interrompeu seus experimentos para se juntar à revolução siciliana contra a família Bourbon e a tirania do Rei Ferdinando II. Nesse momento, não existia um sentimento de unificação da Itália; na realidade, os sicilianos queriam criar um estado autônomo em relação à península e aos Bourbon (TILDEN, 1912; ZINGALES, 2011). Em 12 de janeiro de 1848, Cannizzaro foi nomeado oficial de artilharia do novo exército siciliano, que agora era comandado pelos revolucionários. Posteriormente, foi eleito o mais jovem deputado do município de Francavilla, comuna na Sicília dentro da província de Messina. Entretanto, no dia 7 de setembro daquele mesmo ano, o exército Bourbon contra-atacou os revolucionários, estando à frente dessa investida o General Carlo Filangeri (1784-1867), príncipe de Satriano, que logo ocupou a cidade de Messina. O governo provisório das Duas Sicílias incumbiu Cannizzaro de impedir o avanço das tropas inimigas e o enviou a Taormina, onde ele permaneceu até depois da assinatura do armistício no dia 13 de setembro (ZINGALES, 2011).

No ano de 1849, ocorreu a batalha de Novara e, com a derrota dos austríacos, o rei Carlo Alberto di Savoia (1798-1849) foi forçado a abdicar, deixando o trono das Duas Sicílias livre para os revolucionários em Palermo. Com isso, o exército Bourbon rompeu com o armistício na cidade de Taormina, forçando Cannizzaro a fugir para a cidade de Catânia e posteriormente até Castrogiovanni (atualmente, essa cidade se chama Enna), no rumo de Palermo. Em maio de 1849, os Bourbon retomaram o poder nas Duas Sicílias. Assim, Cannizzaro e outros revolucionários foram forçados a fugir para a França, mais precisamente para a cidade de Marselha, onde permaneceu em exílio.

Por intermédio de Piria, Cannizzaro manteve contato com alguns dos maiores expoentes da ciência europeia, como Jean-Baptiste Dumas (1800-1884), August Cahours (1813-1891), Henri-Victor Regnault (1810-1878) e, em especial, Michel Eugène Chevreul (1786-1889). Em carta enviada a Cannizzaro, Piria cita alguns de seus contatos:

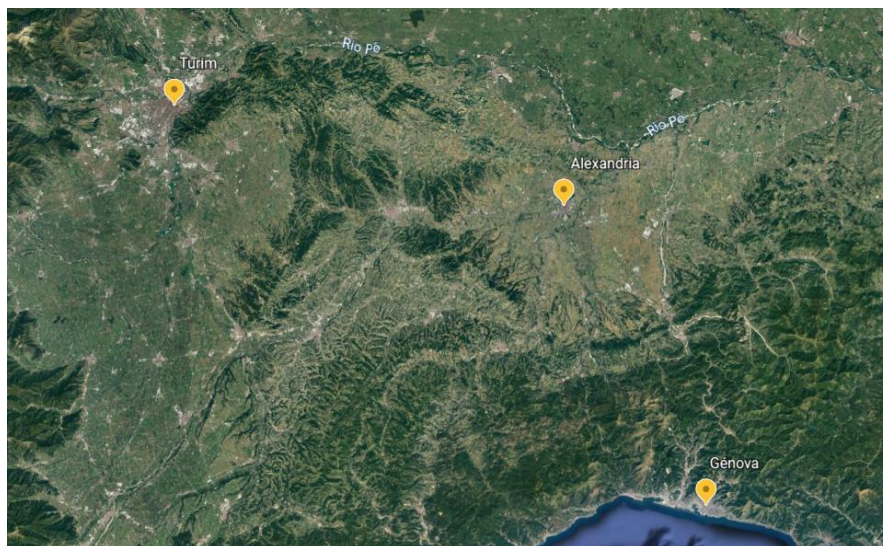
Florença, 15 de maio de 1849. Querido amigo, não conheço ninguém em Marselha, mas espero que, a essa altura, Cuppari, com quem falei sobre o assunto, já tenha lhe fornecido ajuda. Anexo duas cartas para Paris, que tenho certeza de que serão muito úteis (...) Acima de tudo, recomendo Le Blanc, que é o rapaz mais querido que eu já conheci, e ele poderá colocar você em contato com quem quiser. Não sei se Gerhardt está em Paris. Se assim for, por favor me avise, porque também vou escrever para ele (PIRIA, 1926 [1849], p. 123).

Acreditamos que uma das cartas de recomendação citadas por Piria teria Chevreul como destinatário, pois, no ano de 1850, Cannizzaro estava trabalhando em seu laboratório em Paris.

Quando não estava no laboratório, Cannizzaro tinha aulas com Regnault no *Collège de France*.

Após essa passagem de aproximadamente um ano por Paris, Cannizzaro foi nomeado professor de física, química e mecânica no *Collegio Nazionale* de Alessandria, no Piemonte, em novembro de 1851, pelo supervisor de estudos Vincenzo Capriolo (1810-1872), com salário de 125 liras mensais (CERRUTI, 2011). A Figura 3 é uma imagem de satélite da região norte da Itália, na qual estão destacadas a cidade de Alessandria e duas outras cidades próximas, em cujas universidades Cannizzaro tinha interesse em se estabelecer: Turim e Gênova.

Figura 3- Imagem de satélite do norte da Itália, destacando as cidades de Alessandria, Turim e Gênova, pontos de interesse na trajetória acadêmica de Cannizzaro



Fonte: *Google Earth*.

Como afirma Piria em uma carta a Cannizzaro, sua posição em Alessandria não se tratava de um grande emprego, mas ela poderia levá-lo à Universidade de Gênova ou à de Turim:

Selmi me escreveu de Turim que você foi nomeado professor de física e química no *Collegio Nazionale di Alessandria*; ele também me disse que não sabe se você aceitou. Aconselho a aceitar, porque, embora seja apenas uma posição medíocre, você poderá obter um futuro cargo de professor em Turim ou Gênova (PIRIA, 1926 [1851], p. 142).

Além da intenção de conseguir uma posição futura em uma das universidades próximas, Piria também deixa claro em outro trecho da carta que a presença de Cannizzaro na península italiana também seria importante para a unificação do país:

Por outro lado, é preciso pensar um pouco nesta terra miserável, que tanto se aproveita da retórica quanto do rifle; porque enquanto não compreendermos que

as coisas são alguma coisa e que as palavras nada são, nada de bom será feito. Nós ainda estamos muito longe dessa época: daí as misérias do passado e do presente (PIRIA, 1926 [1851], p. 142).

Cerruti (2011) afirma que o *Collegio Nazionale* era um ponto estratégico para a unificação da Itália naquela região, pois a cidade, que tinha aproximadamente 40 mil habitantes na época, poderia reunir facilmente 3 mil soldados em torno do *Collegio*. Ele foi criado no mesmo terreno onde estava posicionada a fortaleza da cidade. Além disso, a posição da cidade de Alessandria era muito estratégica como rota comercial, pois, como já vimos, ela era equidistante de Gênova e Turim, grandes centros comerciais da região.

O *Collegio-Convitto Nazionale di Alessandria* era o que chamaríamos hoje de escola técnica, destinado a formar técnicos em química e em mecânica elementar. Ali, Cannizzaro dispunha de um pequeno laboratório e um ajudante – “um farmacêutico jovem, inteligente e ativo” – para realizar seus experimentos e ministrar suas aulas. Entretanto, não existiam alunos regulares nos cursos disponíveis: os cursos eram frequentados por cidadãos e operários da região. Mesmo assim, logo ao chegar da França, Cannizzaro se mostrava muito empolgado com o novo emprego. Tratou de encomendar vidrarias e equipamentos para dar continuidade a sua pesquisa e também utilizar nas aulas. “O laboratório está em ação; é o mais poético de toda a Itália” (AICG, p.144), escreveu em carta destinada ao amigo Cesare Bertagnini.

Nesse laboratório, Cannizzaro fez uma de suas contribuições mais famosas para a área de química orgânica, e ganhou certo reconhecimento internacional. No ano de 1853, reagindo essência de amêndoas amargas (cujo principal componente é o benzaldeído) com potassa alcoólica (solução de carbonato de potássio em etanol), obteve uma mistura de benzoato de potássio e outra substância oleosa, a qual entrava em ebulição a 204°C:

O óleo obtido pelo efeito de uma solução alcoólica de potassa sobre o óleo de amêndoa amarga tem a fórmula  $C_{14}H_8O_2$ . É incolor, tem um peso específico maior que a água, refrata fortemente a luz e ferve a 204° (CANNIZZARO, 1853).

Atualmente, a substância oleosa em questão é denominada álcool benzílico. Por meio de um conjunto de sofisticadas reações químicas, o jovem professor e cientista conseguiu associar essa substância à presença de um “ácido benzoico”, marcando assim a primeira identificação clara de um álcool pertencente à série aromática (MORETTI, 2017).

Essa reação ficou conhecida como “Reação de Cannizzaro”, e se trata de um processo de oxidação-redução que ocorre com um aldeído em meio alcalino, geralmente usando hidróxido de

sódio ou de potássio, formando dois produtos, um sal de ácido carboxílico e um álcool. A equação geral da reação de Cannizzaro é a seguinte:



Em termos atuais, nesta reação, dois mols de um aldeído são convertidos em um mol de um carboxilato e um mol de álcool.

Nesse artigo, Cannizzaro determinou a fórmula molecular do álcool benzílico utilizando a “lei dos equivalentes químicos” (CANNIZZARO, 1853a, 1853b, 1854). Essa lei era muito utilizada pelos químicos da época para determinar os pesos equivalentes e, através deles, as fórmulas dos compostos. No próximo capítulo esse tema será discutido com mais detalhes; entretanto, vale pontuar aqui que, em estudos futuros, Cannizzaro irá abandonar os equivalentes químicos e passará a utilizar os “pesos atômicos” determinados conforme suas próprias ideias.

Para além dessa contribuição para a química, seu retorno para a península italiana foi muito importante, pois assim pôde manter colaborações com Piria e Bertagnini, que posteriormente viria a ocupar a cátedra de química em Pisa. Essa colaboração científica não se dava apenas no decorrer do ano letivo. Durante os períodos de férias, Cannizzaro alternava sua estadia entre a residência de Piria, em Pisa, e a casa de Bertagnini no distrito de Massa-Carrara (próximo a Pisa). Quando esteve hospedado na casa de Bertagnini, deram continuidade a algumas pesquisas referentes aos aldeídos aromáticos e a cianamida, estudos iniciados durante o período de exílio na França. Como se pode ver em carta citada a seguir, Bertagnini, Cannizzaro e Piria não tinham apenas a intenção de estudar e fazer pesquisas nesses encontros, mas também discutiam outro interesse em comum: a fundação de uma *scuola chimica italiana*:

Eu me associaria de bom grado a um plano geral de obras dirigido por Piria; é uma ideia bonita e proveitosa de criar a *scuola chimica italiana*. Então, aqui está um trabalhador disposto à construção desse edifício. Não sei que tipo de trabalho, mas estou sempre pronto quando o chamado vem de Piria (CANNIZZARO, 1926, p. 190).

Fica claro, nesse fragmento da carta, que Cannizzaro estava empenhado em auxiliar qualquer empreendimento que seu mestre Piria se dedicasse a fazer. A *scuola chimica italiana* tinha como propósito, segundo eles, servir a “ciência para a grandeza da pátria italiana” (CANNIZZARO, 1926, p. 190).

A relação de Cannizzaro com a ciência, educação e política estiveram presentes durante toda a sua vida. Sete meses após o início de seu trabalho como professor em Alessandria, Cannizzaro foi nomeado “Presidente della Sezione Técnica”, da *Società d’Istruzione e*

*d'Educazione*. Essa sociedade, cuja sede foi constituída em Turim, se propunha a discutir os rumos da educação na região do Piemonte. No momento da fundação, no ano de 1841, a sociedade contava com 127 inscritos; quando Cannizzaro ingressou, em 1851, já eram 1250 sócios (CERRUTI; IELUZZI, 2011). Reuniões anuais eram estabelecidas sempre nos meses de outubro em cidades da região, e a sociedade tinha uma revista própria, intitulada *Giornale dela Società d'Istruzione e d'Educazione*.

Cada seção da sociedade tinha um presidente e um vice-presidente. Cannizzaro tinha como vice o deputado, liberal de centro-esquerda, Antonio Mantelli. Mantelli foi um dos principais aliados de Urbano Rattazzi (1808-1873), político piemontês anticlerical que posteriormente ocupou o cargo de primeiro-ministro, logo após a unificação da Itália.

No *III Congresso della Società d'Istruzione e d'Educazione*, Cannizzaro foi um dos principais palestrantes. Esse congresso discutiu diversos aspectos da educação na comunidade italiana, em especial na região do Piemonte. Em suas falas iniciais e finais, o jovem professor fez duras críticas aos retornos da educação clássica e do latim. Muitos políticos e professores da época consideravam a educação clássica como um retrocesso e uma preocupação de importância política para a unificação da Itália:

Temos reivindicado a necessidade dos mesmos princípios que nortearam a formação de faculdades nacionais para informar todo o ensino secundário na região [do Piemonte], opondo-nos vigorosamente a qualquer tentativa de trazer a educação clássica de volta ao culto da palavra desligada do pensamento (CANNIZZARO, 1852, p. 164).

A crítica de Cannizzaro à educação clássica era direcionada para a infiltração da Igreja Católica no pensamento da educação oferecida para a população. Como a Itália ainda não era unificada neste momento, existia uma grande preocupação de que a influência da Igreja dificultasse a adesão da população mais pobre e com menor acesso à informação à causa da unificação. Além do empenho em lutar pelo não retorno dos estudos clássicos na região, Cannizzaro também defendeu em sua fala no *III Congresso* uma reformulação do currículo da disciplina de gramática. Para ele, essa disciplina deveria englobar em seu currículo a história moderna da península italiana, o que seria “demasiado necessário para a inteligência da linguagem e dos nossos autores” (CANNIZZARO, 1852, p. 164). Outro ponto citado por Cannizzaro em seu discurso foi o ensino técnico. Para ele, esse tipo de ensino não deveria ser visto apenas como uma utilidade econômica, pois iria muito além disso. O ensino técnico deveria ser um emancipador do cidadão, ao trazer naturalmente ganhos para a própria pessoa e, conseqüentemente, também para o Estado:

Levantamos nossa voz para que todos saibam da necessidade de prover a educação de quem, não querendo fazer cursos universitários, está apto para o comércio, indústria, administração; e não deixamos de propor as normas gerais que devem nortear a criação deste ensino técnico, tão eficaz para tornar a maioria dos cidadãos acessível a si e ao Estado, aumentando o patrimônio público, e reafirmando a harmonia entre as muitas classes sociais (CANNIZZARO, 1852, p. 164).

Os ideais políticos e patrióticos de Cannizzaro ficam evidentes em sua atuação como professor. Como exilado da Sicília, sua terra natal, Cannizzaro lutava através de suas palavras e ações políticas para a unificação da península. Sua participação na *Società d'Istruzione e d'Educazione* foi determinante para o passo seguinte de sua carreira.

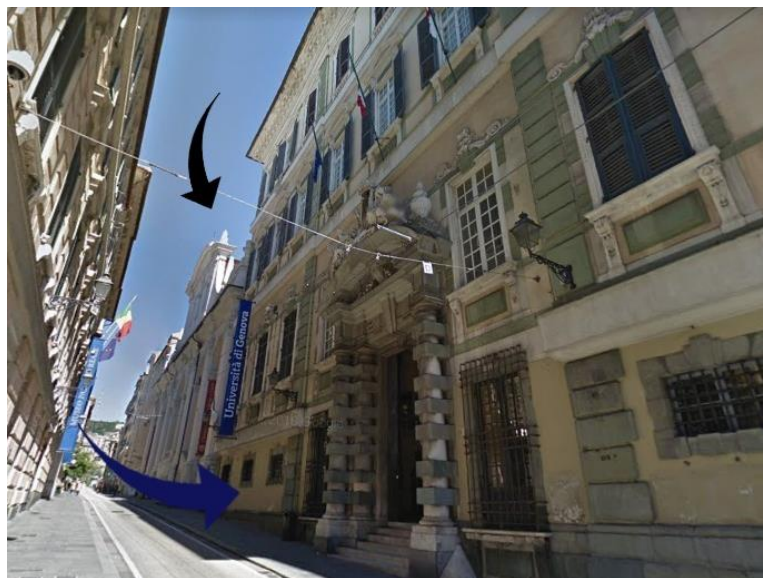
Em carta de 4 de junho de 1853, Carlo Cardona (1809-1891), presidente da *Società d'Istruzione e d'Educazione*, buscando expandir a educação e a pesquisa na região do Piemonte, solicitou a Cannizzaro que buscasse o melhor químico do Reino da Itália para o trazer até a capital da região, Turim. Apesar de não existir uma cátedra livre de química na Universidade de Turim, Cannizzaro convidou Piria para ocupar a posição, com a promessa de que a cátedra seria criada exclusivamente para ele (CERRUTI, 2011).

A aprovação de Piria para a cátedra de Turim não foi imediata. Somente em 16 de outubro de 1855 o cientista veio a ocupar a vaga a ele destinada, mais de dois anos depois da sugestão de Cannizzaro. Desse modo, a cátedra da Universidade de Pisa, anteriormente ocupada por Piria, ficou vaga, e Bertagnini foi selecionado para ocupá-la; tendo falecido em 1857, este foi substituído por De Luca (ZINGALES, 2012).

No dia 17 de outubro, Cannizzaro foi nomeado para uma vaga na Universidade de Gênova. É possível que Piria e Cannizzaro tenham recebido apoio político da região para ocupar os dois cargos, e nomeados em dias sucessivos, por serem publicamente cientistas envolvidos na unificação da Itália. Devemos lembrar que, nesse momento, Cannizzaro tinha 29 anos e era um desafeto do rei Ferdinando II pela rebelião na Sicília, que o levou ao exílio na França. Ainda assim, o cargo foi entregue a Cannizzaro com a legitimação do rei da Sardenha, Vítor Emanuel II, que viria a ser o primeiro rei da Itália unificada em 1861. De acordo com Zingales (2012), as indicações de Piria e Cannizzaro devem ser entendidas como parte do esforço do então ministro da Instrução Pública, Giovanni Lanza (1810-1882), em favor da unificação. Piria era calabrês e foi indicado para Turim, no Piemonte; Cannizzaro era siciliano e foi indicado para Gênova, na Ligúria: com esse gesto, Lanza procurava sinalizar que todos eram cidadãos italianos (ZINGALES, 2012, p. 73).

A Universidade de Gênova se localizava próximo à estação ferroviária, em um prédio que, no século XVII, abrigou uma escola de jesuítas. Atualmente, o prédio ainda existe: na imagem disponível no *Google Maps*, se pode ver que ao lado existe uma igreja, que pertencia também aos jesuítas (Figura 4). Nos tempos de Cannizzaro, o edifício da universidade abrigava todos os docentes da instituição. Atualmente, esse mesmo local abriga a reitoria, o centro administrativo e a Faculdade de Direito.

Figura 4- Prédio da Universidade de Gênova atualmente



Legenda: A seta preta indica a igreja que pertencia aos jesuítas; A seta azul indica o edifício da Universidade de Gênova.

Fonte: *Google Maps*.

Somente em 1773, com a transferência da administração do colégio dos jesuítas para a República de Gênova, o edifício se tornou sede de uma Universidade. No ano de 1777, foi oferecida uma cátedra de química para a instituição, na qual o professor iria receber uma soma de 600 liras anualmente: 500 liras seriam destinadas a seu salário, e 100 liras eram referentes à manutenção da cátedra, como, por exemplo, compra de materiais. Não é conhecido o motivo, mas somente em 1779 o primeiro professor de química se instalou na universidade.

O primeiro a ocupar a cátedra de química em Gênova foi o médico inglês Giacomo Batt. Apesar de ter ocupado esta posição, Batt era conhecido na cidade como médico e não como professor de química. Não existem registros de onde era localizado o laboratório de química nessa época; entretanto, registro de 1842 mostra que a antiga cozinha dos jesuítas seria, a partir daquele



momento, destinada à localização do laboratório de química. Foi nessa antiga cozinha que Cannizzaro trabalhou durante sua estadia em Gênova:

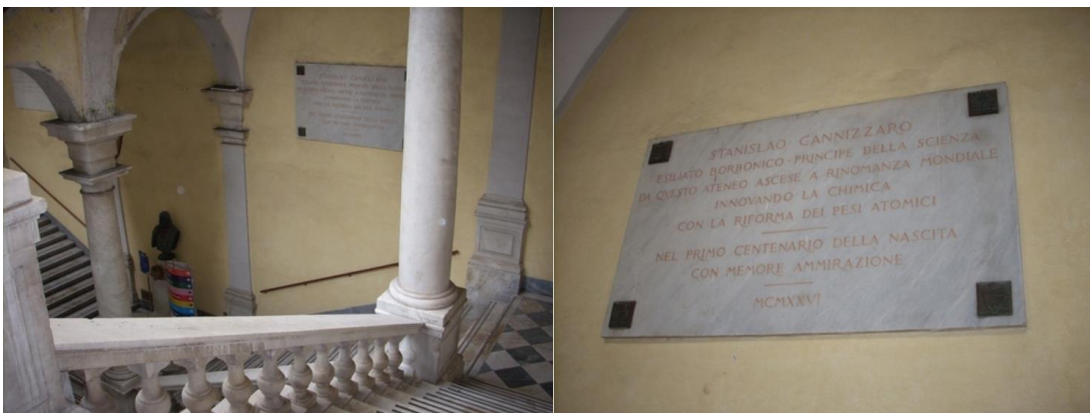
Fiquei em Alessandria até outubro de 1855, passando frequentemente os meses de férias em Pisa, na companhia de Piria, ou em Montignoso, perto de Massa-Carrara, na casa de Bertagnini, com quem trabalhei (...). Em outubro de 1855 fui nomeado professor de Química na Universidade de Gênova; ao mesmo tempo que Piria em Turim. Comecei a lecionar no ano letivo 55-56 com uma pré-seleção de química e ciências naturais. Nos anos 57, 58, 59 e 60, fui também naquela Universidade responsável pelo ensino da química aplicada à construção. Em Gênova encontrei um cômodo escuro e úmido para o laboratório e nem mesmo o que era necessário para as demonstrações experimentais mais elementares das aulas, de modo que durante todo o resto do ano de 1855 não pude continuar o trabalho iniciado em Alessandria, muito menos empreender trabalhos novos (CANNIZZARO, 1926, p. 8).

O cômodo escuro e úmido a que Cannizzaro se referia era a antiga cozinha dos jesuítas. Apesar da frustração inicial ao chegar na universidade, no ano seguinte, em 1856, seu laboratório foi transferido para o piso superior, onde havia mais espaço e condições de trabalho. Entretanto, não se conhece a localização exata desse segundo laboratório.

Atualmente, nas escadarias do edifício principal da universidade, existe uma placa (Figura 5) em homenagem ao centenário de Cannizzaro, com os dizeres (em tradução livre):

Stanislao Cannizzaro, exilado pelos Bourbon – príncipe da ciência. Desta universidade alcançou renome mundial ao inovar a química com a reforma dos pesos atômicos. No primeiro centenário de seu nascimento com grata admiração. MCMXXVI (BORGHI, 2010).

Figura 5- Placa existente na Universidade de Gênova em homenagem ao centenário de nascimento de Cannizzaro



Fonte: Lucas Borghi (2010).

A poucos metros do edifício principal da universidade, segundo Cevasco (2011, p. 100), estava localizada a casa de Cannizzaro (Figura 6):

Saindo do prédio da Universidade, dobrando à direita e passando pela frente da Igreja de San Carlo, localizada em frente ao *Pallazo Reale* e continuando por algumas dezenas de metros à direita em frente a *Salita Santa Brigida* atravessando o arco que contém a estátua da Santa. No topo da subida à direita existe hoje um portão que impede o acesso, mas atravessando-o e seguindo a uma passagem estreita chega-se a um conjunto de casas, uma das quais conduz à indicação 7, que marcava a casa Chighizola, a de Stanislao Cannizzaro.

Figura 6 - Mapa da rota (esquerda) que Cannizzaro fazia da Universidade de Gênova até a sua casa (direita)



Fonte: *Google Maps*.

Durante o primeiro ano letivo de Cannizzaro em Gênova, é evidente que não havia condições para que muito trabalho fosse feito no laboratório. Alguns historiadores da química acreditam que foi justamente devido a essa falta de um ambiente apropriado para a continuação de suas pesquisas que Cannizzaro foi direcionado, de alguma forma, a se preocupar com o ensino da química (ROCKE, 1984). Essa hipótese segue uma linha de raciocínio bastante óbvia. Entretanto, acreditamos que não foi apenas por esse motivo que o jovem professor da universidade de Gênova viria a escrever seu trabalho mais célebre, *o Sunto di un corso de filosofia chimica*, e com ele ajudar a revolucionar o modo como a química era vista pelos químicos e ensinada no século XIX.

Em 1857, Cannizzaro se casou em Florença com Harriet Withers (1827-1892) (Figura 7), uma inglesa que, segundo seu filho Mariano Cannizzaro, ajudou o marido com todos os cálculos e a revisão do texto do *Sunto* (ZINGALES, 2012). Pouco se sabe sobre a formação acadêmica de

Harriet, entretanto, provavelmente ela tinha alguma formação que a qualificava para ajudar Cannizzaro em seus trabalhos.

Figura 7- Lápide de Harriet Withers



Fonte: Acervo do Pantheon de Palermo.

Conforme exposto até aqui, Cannizzaro sempre teve um viés educacional para além da pesquisa de bancada. Desde seus tempos na cidade de Alessandria, Cannizzaro demonstrava um interesse realmente extraordinário na preocupação com o ensino escolar e universitário, participando ativamente das discussões em sociedades científicas e entre seus pares.

Como se verá a seguir, relatos de alunos mostram que Cannizzaro era um professor bastante dedicado. Considerava essencial o trabalho intelectual necessário para realizar a transposição do conhecimento químico – produzido no laboratório – para dentro da sala de aula. Como docente, Cannizzaro sempre se preocupou em explicar para seus alunos, da forma mais compreensível e simples possível, os conceitos mais modernos da ciência da época. Costumava, também, se reunir aos domingos com seus assistentes de laboratório, para discutir as mais recentes notícias do mundo científico. Luigi Francesconi (1864-1939), que foi aluno de Cannizzaro em Roma, assim se referiu a seu mestre em uma homenagem póstuma:

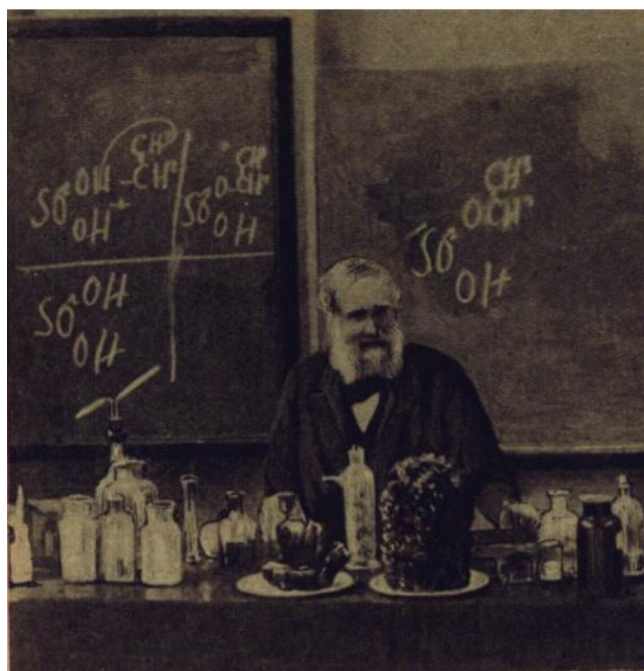
Stanislao Cannizzaro, um cientista completo em todos os aspectos, era um professor no significado clássico da palavra. Tinha um bom critério para escolher os conteúdos de estudo. (...) [I]sso constituiu para seus colaboradores um estímulo pungente para um trabalho mais intenso. Ele tinha uma tolerância benevolente com os erros e palavras de encorajamento e conforto por falhas; sempre com conselhos, ele deixou a todos a liberdade da iniciativa, que é tão útil para despertar e aperfeiçoar a aptidão para a investigação científica (AICGA, 1926, p. 102).

Para Cannizzaro, era necessário que todo cientista se envolvesse com o ensino, pois somente ensinando seria possível se aprofundar na ciência e também adquirir a qualidade de se comunicar para o público em geral. Ele também acreditava que a sala de aula poderia ser uma fonte preciosa de problemas e ideias para incentivar os alunos e o próprio professor a acompanhar todas as questões científicas da época.

Alguns relatos mostram a grande ambição de Cannizzaro em fazer a juventude se interessar pela ciência. Em suas aulas (Figura 8), quando algum aluno se interessava por aquilo que estava sendo lecionado, Cannizzaro mostrava um forte entusiasmo e satisfação, o que causava um sentimento de admiração por parte dos alunos que estavam assistindo a sua aula, conforme exemplificado pelo seguinte relato:

Suas lições tinham uma animação especial, nos momentos de maior entusiasmo, ele parecia inspirado; enquanto realizava seu raciocínio, com um rápido gesto escrevia no quadro, apagava, indicava, alternando nas mãos o giz e uma varinha comprida. Não atípico, no calor do momento, ele esquecia que a aula já havia acabado e se algum aluno o notificasse, batendo levemente os pés, ele que amava os jovens e sempre os desejava por perto, parava a aula, franzia a testa e saía da sala, acrescentando com seu sorriso bem-humorado: “Eu recomendo que vocês não usem a linguagem dos animais” (AICGA, 1926, p. 104).

Figura 8- Stanislao Cannizzaro em sala de aula



Fonte: <https://arch.iss.it/prof-stanislao-cannizzaro>

No ano de 1872, Cannizzaro foi convidado a ministrar a *Faraday Lecture*, uma conferência promovida pela *Chemical Society* de Londres e oferecida a um público especializado em química. Demonstrando sua preocupação com o ensino de química, Cannizzaro escolheu o tema “Considerações sobre alguns pontos do ensino teórico da química” (CANNIZZARO, 1872). O reconhecimento de uma associação de químicos britânicos ao trabalho de Cannizzaro certamente está relacionado a sua participação, doze anos antes, no Congresso de Karlsruhe.

Em 1860, ocorreu na cidade germânica de Karlsruhe o primeiro congresso de químicos europeus. Esse congresso tinha como principal tema a unificação de alguns termos utilizados pelos químicos no século XIX. Não havia consenso sobre o significado preciso de termos como *equivalentes químicos*, *átomos* e *moléculas*, o que gerava confusão entre os químicos e dificultava o ensino (ROCKE, 1984; deMILT, 1948).

O congresso, que contou com Cannizzaro como um dos conferencistas, terminou sem que as discussões tivessem gerado um consenso na comunidade, o que foi motivo de frustração para alguns participantes. Entretanto, um opúsculo distribuído por Cannizzaro ao final do congresso mudaria essa situação e garantiria sua fama futura. O *Sunto*, que ocupara menos de 50 páginas em sua publicação original na revista *Nuovo Cimento* em 1858, teve uma influência enorme na comunidade de químicos. Lothar Meyer (1830-1895) e Dmitri Mendeleev (1834-1907) registraram em escritos que tiveram contato com o *Sunto* após a sua distribuição no Congresso de Karlsruhe, e que seu conteúdo foi extremamente importante para o desenvolvimento posterior de suas ideias. A influência do *Sunto* sobre as ideias desses dois personagens será abordada mais adiante.

O escrito mais conhecido de Cannizzaro revela sua dedicação ao ensino de química, como se pode ver na seguinte citação:

Se eu não me sentisse atormentado e motivado pelo desejo de explicar os conceitos básicos de ciência aos meus alunos, eu não teria voltado minha atenção e interesse para esse importante tópico de Química Geral que realizei em meu *Sunto* (CANNIZZARO, 1926, p. 101).

Cannizzaro também teve influência em outros aspectos da sociedade italiana, pois participou ativamente dos debates sobre a unificação do território que hoje conhecemos como Itália. Foi eleito senador na cidade de Roma, e se ocupou majoritariamente de temas relacionados à educação no recém-fundado Reino da Itália, tendo participado de diversos conselhos e comitês sobre essa temática entre 1860 e 1906. Ao longo de sua vida até o dia de sua morte, em 10 de maio de 1910, Cannizzaro dividiu suas tarefas entre política, ciência e educação, obtendo “grande êxito”

nas três frentes que, por diversas vezes, se entrelaçaram (SENATO DEL REGNO, 1872).

Figura 9- Monumento a Cannizzaro, de autoria do escultor Giovanni Nicolini, localizado na igreja de São Domingos em Palermo, onde seu corpo foi sepultado



Fonte: Wikimedia.org. Disponível em:  
<[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:San\\_Domenico,\\_Palermo\\_-\\_Monumento\\_per\\_Stanislao\\_Cannizzaro.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:San_Domenico,_Palermo_-_Monumento_per_Stanislao_Cannizzaro.jpg)>. Acesso em: 04 jan. 2024.

O próximo capítulo é dedicado ao conteúdo do *Sunto*, as motivações de Cannizzaro ao escrevê-lo e sua repercussão, visando compreender as conexões entre a abordagem didática de Cannizzaro e o impacto de seu texto sobre o desenvolvimento posterior da química.

## CAPÍTULO 3 – O *SUNTO DI UN CORSO DE FILOSOFIA CHIMICA*

### 3.1 - Antecedentes: O caminho até o *Sunto*

No ano de 1808, John Dalton (1766-1844), interessado especialmente pelas propriedades dos gases, publicava a primeira parte de seu livro *A New System of Chemical Philosophy*, no qual apresentou seu conceito de pesos atômicos relativos.

Influenciado pelo newtonianismo então disseminado na Inglaterra, Dalton supunha que os gases eram formados de átomos (VIANA e PORTO, 2007, 2010). Dalton também elaborou sobre a possibilidade de diferenciar os corpúsculos (átomos) que constituiriam diferentes gases por propriedades como forma, tamanho e peso. Associando sua concepção de átomo à ideia de elemento químico proposta por Antoine Lavoisier (1743-1794), Dalton propôs que os átomos de um dado elemento deveriam ter características idênticas entre si, e diferentes dos átomos de outros elementos. Foi nesse contexto que Dalton desenvolveu um criativo método para determinar os pesos atômicos relativos dos elementos e compostos, tomando o hidrogênio como padrão, ao qual atribuiu o peso atômico 1, e utilizando dados quantitativos da composição em massa de diferentes substâncias (VIANA e PORTO, 2007, 2010).

Entretanto, muitos químicos da época – em especial, os franceses – preferiam utilizar os “pesos equivalentes” das substâncias em seus cálculos. Também chamados de “equivalentes químicos”, os pesos equivalentes correspondiam às quantidades em massa das substâncias que podiam reagir completamente com (ou conter em sua composição) uma determinada massa de uma substância adotada como padrão. Ou seja, o peso equivalente era uma grandeza determinada empiricamente. Por exemplo, tomando como padrão 8 unidades de massa de gás oxigênio, o peso equivalente do gás hidrogênio seria 1 unidade, e o peso equivalente da água seria 9 unidades (pois a proporção em massa em que os gases oxigênio e hidrogênio se combinam é de 8 para 1, resultando em 9 unidades de massa de água). O oxigênio foi escolhido na época como padrão por muitos autores (como, por exemplo, na tabela de pesos equivalentes de William Wollaston) (OKI, 2009), devido à facilidade em fazê-lo reagir com uma grande variedade de substâncias simples e compostas. Embora úteis, os pesos equivalentes não estavam livres de problemas, pois havia disparidades a depender do composto tomado como parâmetro para realizar o cálculo do equivalente (OKI, 2009).

Embora não houvesse muita diferença entre utilizar pesos atômicos ou pesos equivalentes – Bensaude-Vincent e Stengers (1992) afirmam que era uma questão de “convenção e conversão” – a ideia de átomo não era aceita por muitos autores. Diante da impossibilidade de acesso direto aos átomos, muitos preferiam ficar com o conceito empírico e macroscópico de pesos equivalentes (BENSAUDE-VINCENT e STENGERS, 1992).

Somente após 1860, com a divulgação do livro de Cannizzaro, as disputas entre equivalentistas e atomistas convergiram para um termo comum. Apesar de o *Sunto* ter sido publicado primeiro na revista italiana *Il Nuovo Cimento* no ano de 1858, foi somente após sua divulgação no Congresso de Karlsruhe em 1860 que sua importância para a sistematização e o ensino da química alcançaram grande repercussão na comunidade de químicos.

O *Sunto* é originariamente um escrito do gênero carta, datada de 12 de março de 1858. Nessa carta, Cannizzaro, então professor na Universidade de Gênova, explicou suas ideias a respeito do ensino da química para seu amigo e também professor de química da Universidade de Pisa, Sebastiano De Luca. O texto, que buscava ser um guia de natureza didática, tinha entre seus objetivos esclarecer as dificuldades encontradas por seus alunos em relação aos conceitos de átomo, molécula e peso atômico. Cannizzaro considerou que, como seu texto havia sido útil para seus alunos em Gênova, poderia auxiliar também o trabalho de seu colega De Luca.

O *Sunto* tem cerca de 50 páginas, e seu conteúdo é bastante denso para um leitor do século XXI, pois Cannizzaro subentende muitos temas que estavam em voga na ciência da época, que podem não ser tão familiares para leitores atuais. Assim, o objetivo do presente trabalho é analisar em profundidade as oito lições apresentadas por Cannizzaro. As lições se dividem em temas, como levantamentos históricos de trabalhos de outros cientistas, experimentos e conceituações próprias.

Em sua primeira lição, no segundo parágrafo do *Sunto*, Cannizzaro mostra como será direcionado seu guia didático para o entendimento das confirmações das hipóteses de Avogadro, Ampère e Dumas sobre a constituição dos gases: “Para levar meus alunos à mesma convicção que eu, quis colocá-los no mesmo caminho por onde passei, ou seja, *examinando historicamente* as teorias químicas” (CANNIZZARO, 1858, p. 321, grifo nosso). Cannizzaro acreditava que, para seus alunos chegarem a uma melhor compreensão da química, era necessário passar por uma abordagem histórica ou exame histórico. Essa abordagem revela a visão didática e epistemológica de Cannizzaro sobre o ensino de química no século XIX. Embora sejam distintas das concepções atuais sobre a aproximação da história da ciência ao ensino de química, veremos a seguir que suas



ideias sobre como ensinar química ajudaram a mudar o curso da própria história da química.

Cardone (2008) mostra como essas lições estão divididas de forma sistemática, seguindo uma sequência lógica proposta por Cannizzaro para ajudar seus alunos e também seus pares. O Quadro 2 traz alguns excertos do *Sunto* que resumem o conteúdo de cada lição.

**Quadro 2** - Breve descrição dos principais temas do *Sunto*

Lições	Excertos do <i>Sunto</i> que descrevem brevemente o tema da lição
Primeira	“Comecei...com as propriedades...dos corpos gasosos”.
Segunda	“Proponho investigar as razões pelas quais as hipóteses de Avogadro e Ampère não foram imediatamente aceitas.”
Terceira	“Reviso os vários estudos de físicos sobre os corpos aeriformes”.
Quarta	“Reviso as teorias químicas após Berzelius”.
Quinta	“Eu começo a aplicar a hipótese de Avogadro e Ampère”.
Sexta	“Eu começo a examinar a constituição das moléculas de cloreto”. “Uso a lei do calor específico”.
Sétima	“Passei a sétima aula inteira estudando alguns radicais compostos”.
Oitava	“Começo a comparar a maneira de se comportar...dos radicais metálicos”.

Fonte: Tabela adaptada de Cardone (2008).

No *Sunto*, a quantidade de informações apresentadas não está distribuída uniformemente entre as lições propostas por Cannizzaro. Por exemplo, a primeira lição é descrita em apenas um parágrafo; a segunda é apresentada em quatro parágrafos; e outras lições ocupam diversas páginas, com informações e detalhes em quantidade muito maior.

A próxima seção deste capítulo discute cada lição separadamente, assim como fez Cannizzaro em sua carta. Não temos a pretensão de esgotar os temas relacionados ao *Sunto*, mas contribuir para a compreensão das relações entre o ensino de química e a construção de conceitos fundamentais para o desenvolvimento posterior da química que estão presentes no texto.

Três versões do texto foram utilizadas em nossa pesquisa: a versão original escrita em italiano, publicada na revista *Nuovo Cimento*, datada de 1858; uma nova edição do texto em italiano com referências à edição de 1858 e com indicações da paginação original, publicada em 2005; e uma versão traduzida para o inglês, publicada pelo *Alembic Club*, datada de 1910.

## 3.2 - Alicerçando a química: um curso em oito *lezioni*

### 3.2.1 - *Prima lezione*

Logo no início da primeira lição, Cannizzaro demonstra um profundo conhecimento das teorias químicas que estavam na fronteira da ciência naquele momento do século XIX:

Na primeira lição eu começo a demonstrar como, a partir da análise das propriedades físicas dos corpos aeriformes e da lei de Gay-Lussac sobre as relações de volume entre os componentes e os compostos, surge quase que espontaneamente a hipótese (...) primeiramente enunciada por Avogadro, e pouco depois por Ampère (CANNIZZARO, 1858, p. 321).

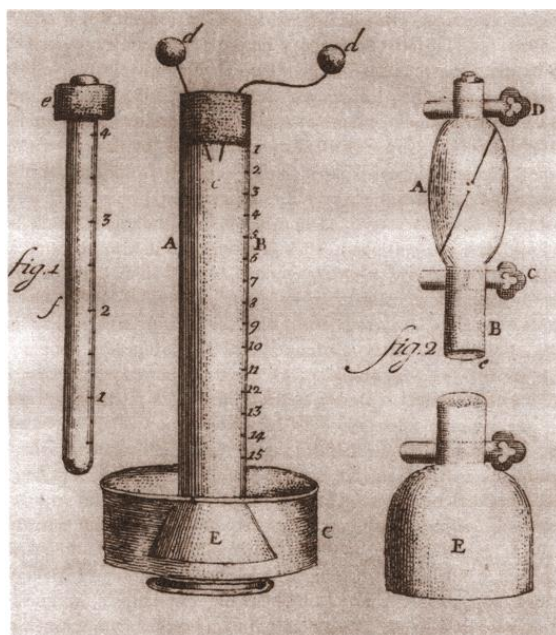
Nesse trecho, podemos ver uma menção aos trabalhos que Gay-Lussac havia publicado sobre o comportamento dos gases. Em 1802, Gay-Lussac mostrou que, se uma quantidade de gás era aquecida a pressão constante, ela sofria um aumento de volume proporcional ao aumento da temperatura. Esse trabalho o direcionou, em 1804, a voar em um balão (Figura 10) para determinar se a composição centesimal das substâncias presentes na atmosfera era constante e independente da altitude (RADVANYI, 2009).

Figura 10- Gay-Lussac (à esquerda) e Biot em um balão



Em 1805, Gay-Lussac determinou a proporção em volume na qual o oxigênio e o hidrogênio se combinam na formação da água, e concluiu que eram necessárias cem partes em volume de oxigênio para duzentas partes em volume de hidrogênio (medidos em mesma temperatura e pressão). Tais estudos foram desenvolvidos com um equipamento chamado eudiômetro (Figura 11), um aparelho destinado a medir volumes de gases.

Figura 11- Eudiômetro



Fonte: Acervo *Fondazione Alessandro Volta*.

Em artigo datado 31 de dezembro de 1808, Gay-Lussac enunciou a lei de combinação dos volumes gasosos como consequência direta e empírica dos estudos feitos por ele em 1805: “A partir das razões exatas de 100 [volumes] de gás oxigênio para 200 de gás hidrogênio, que M. Humboldt e eu determinamos para as proporções da água, suspeitando que os outros gases também poderiam se combinar em proporções simples, fiz as seguintes experiências (...)” (GAY-LUSSAC, 1808, p. 210).

Os experimentos descritos por Gay-Lussac revelam diversas proporções de números simples e inteiros nas reações entre vários gases. Por exemplo: para formar a amônia, eram

necessários 100 volumes de nitrogênio para 300 volumes de hidrogênio; para o gás sulfúrico<sup>3</sup>, eram necessários 100 volumes de gás sulfuroso<sup>4</sup> para 50 volumes de gás oxigênio. Além disso, ele também determinou as proporções entre os gases reagentes na formação de diversos óxidos, utilizando os valores expressos em porcentagem em peso por Humphry Davy (1778-1829) e os transformando para volumes (GAY-LUSSAC, 1808). Os dados que obteve levaram Gay-Lussac a afirmar que havia chegado a “novas propriedades dos gases, cujos efeitos são regulares, provando que essas substâncias se combinam em relações muito simples e que a contração do volume que elas exercem, por combinação, também segue uma lei regular” (GAY-LUSSAC, 1808, p. 208). Segundo Cannizzaro (1858), essas conclusões sobre as proporções em volume em transformações químicas envolvendo gases convergiam com os argumentos propostos por Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro (1776-1856).

Avogadro era um advogado e cientista italiano. Seu interesse pelas ciências naturais o levou ao célebre artigo de 1811 intitulado “*Essai d’une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons*”. Esse artigo é um claro aprofundamento dos estudos e ideias de Gay-Lussac, que é citado logo no início do texto:

Gay-Lussac mostrou em um livro de memórias que as combinações de gases são sempre feitas de acordo com proporções muito simples em volume e, quando o resultado da combinação é gasoso, seu volume também está em proporções muito simples com seus componentes (AVOGADRO, 1811, p. 58).

No século XIX, a ideia de átomo ainda era objeto de discussão, e havia divergências linguísticas e epistemológicas em torno do uso de termos como *átomo* e *molécula*. Avogadro propôs uma distinção que haveria de se mostrar útil: ele denominou “*molécules élémentaires*” o que hoje chamamos de átomos, e “*molécules constituantes*” o que se aproxima do nosso conceito atual de molécula. Essa distinção foi importante para Avogadro chegar a suas conclusões.

Avogadro buscou explicar as observações feitas por Gay-Lussac utilizando um modelo corpuscular, ou seja, supondo que os gases seriam constituídos por aquilo que chamou de *molécules*. Sua explicação partia da suposição de que volumes iguais de gases, à mesma temperatura e pressão, contêm o mesmo número de *molécules*.

Com base nessa hipótese, vemos que temos os meios de determinar com muita

---

<sup>3</sup> Corresponde ao que hoje é chamado de *anidrido sulfúrico*, ou *trióxido de enxofre*, SO<sub>3</sub>.

<sup>4</sup> Corresponde ao *anidrido sulfuroso*, ou *dióxido de enxofre*, SO<sub>2</sub>.

facilidade as massas relativas das moléculas de corpos que podemos ter no estado gasoso e o número relativo dessas moléculas em combinações; pois as proporções das massas das moléculas são as mesmas das densidades dos diferentes gases, em igual pressão e temperatura, e são dadas imediatamente pela razão dos volumes dos gases que as formam (AVOGADRO, 1811, p. 59).

Além disso, Avogadro propôs que as *molécules élémentaires* de um mesmo elemento poderiam se combinar entre si. Considerando que as *molécules constituintes* de hidrogênio e oxigênio contêm duas *molécules élémentaires* cada, deveria haver duas vezes mais átomos de hidrogênio do que de oxigênio na formação da água. Essa relação estava de acordo com os dados experimentais de Gay-Lussac, segundo os quais a proporção em volume de hidrogênio e oxigênio era de 2:1 na formação da água. Nesse ponto, Avogadro divergia de Dalton, para quem os átomos iguais deveriam se repelir. Ou seja, para Dalton não fazia sentido supor um *átomo composto* (ou *molécule constituante*, na nomenclatura utilizada por Avogadro) constituído apenas por dois átomos iguais, pois entre eles haveria apenas forças de repulsão (DALTON, 1808, p. 168). Essa suposição era importante para Dalton poder explicar suas leis das misturas gasosas (VIANA e PORTO, 2007, 2010).

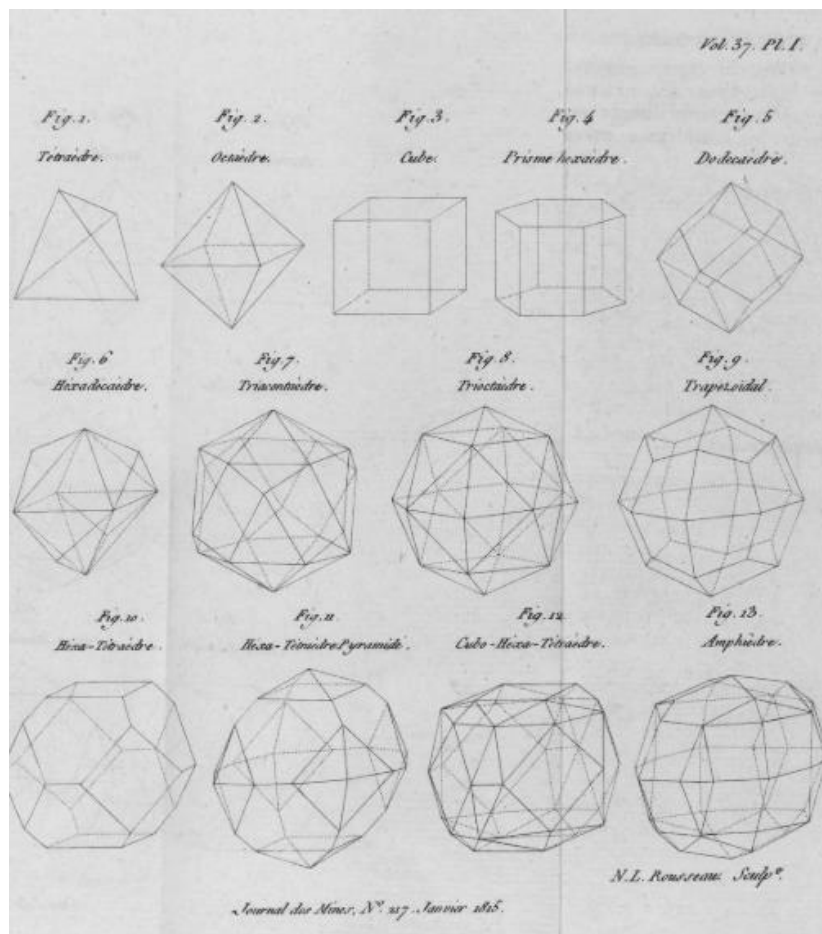
Avogadro também conseguiu explicar as proporções volumétricas de outros compostos – como amônia, óxido nítrico, dióxido de nitrogênio, cloreto de hidrogênio, gás carbônico e anidrido sulfuroso – em termos de suas *molécules élémentaires* e *molécules constituintes* (LIPELES, 1983).

No ano de 1815, o francês André-Marie Ampère (1775-1836) chegou a conclusões muito similares às de Avogadro, em artigo publicado nos *Annales de Chimie* intitulado “*Lettre de M. Ampère à M. le Comte Berthollet, sur la détermination des proportions dans lesquelles les corps se combinent d’après le nombre et la disposition respective des molécules dont leurs particules intégrantes sont composée*”. Nesse artigo, Ampère também fazia clara referência aos estudos de Gay-Lussac e suas relações volumétricas. Buscando explicar as observações de seu compatriota, e fazendo considerações sobre a estrutura da matéria – mais precisamente sobre sua geometria – Ampère estabeleceu uma distinção entre “*particule*” e “*molécules*”: “(...) devemos buscar a explicação desses fenômenos pela maneira como essas *molécules* são colocadas uma em relação à outra para formar o que eu chamo de *particule*.” Percebe-se, pelo contexto, que Ampère denomina *molécules* aquilo que chamamos de átomos, e suas *particules* correspondem ao que atualmente denominamos moléculas.

Em seu artigo, o cientista francês estava preocupado em relacionar o posicionamento das *molécules* com a geometria da *particule* resultante. Ampère propôs uma abordagem geométrica,

segundo a qual as *molécules* se posicionariam em forma de poliedros, como mostra a Figura 12.

Figura 12- Poliedros das “*particules*” de Ampère (1815)



Fonte: Ampère, 1815.

Ampère propôs que as *particules* seriam formadas por *molécules*, e que cada uma das *molécules* se posicionariam nos vértices desses poliedros. Assim, Ampère conseguia explicar a combinação de volumes gasosos de Gay-Lussac, supondo que as *particules* podiam se romper e suas *molécules* se recombinar com *molécules* de outras *particules*, formando novos poliedros de acordo com a quantidade de vértices de cada *particule*.

Ao analisar essa primeira lição do *Sunto*, podemos observar que Cannizzaro estava ciente dos estudos sobre a estrutura da matéria feitos desde o início do século XIX. Os detalhes dessas teorias não estavam presentes na primeira lição, o que permite inferir que tais teorias e experimentos eram de conhecimento da comunidade científica italiana da época, ou, pelo menos,

na região norte da Itália.

### 3.2.2 - *Seconda lezione*

A segunda lição do *Sunto* se inicia pela tentativa de investigar as razões pelas quais as ideias de Avogadro e Ampère não foram imediatamente aceitas na comunidade científica europeia. Sem fornecer detalhes sobre tais razões, Cannizzaro relata que ele se dispõe a esclarecê-las para os alunos e posteriormente explicar como as ideias de Jöns Jacob Berzelius (1778-1848) influenciaram para a não aceitação:

Na segunda lição propus-me a investigar as razões pelas quais essa hipótese de Avogadro e Ampère não foi imediatamente aceita pela maioria dos químicos (...) [*Examino*] as ideias de Berzelius que, por um lado, desenvolveu e completou a teoria dualística de Lavoisier com a hipótese eletroquímica; e que, por outro lado, ciente da teoria [*atômica*] de Dalton (confirmada pelos experimentos de Wollaston), ao mesmo tempo em que estendeu as leis de Richter e tentou conciliá-las com os resultados de Proust, ele [Berzelius] aplicou essa teoria e a tomou como guia em suas pesquisas posteriores, colocando-a em acordo com a teoria dualista eletroquímica (CANNIZZARO, 1858, p. 322).

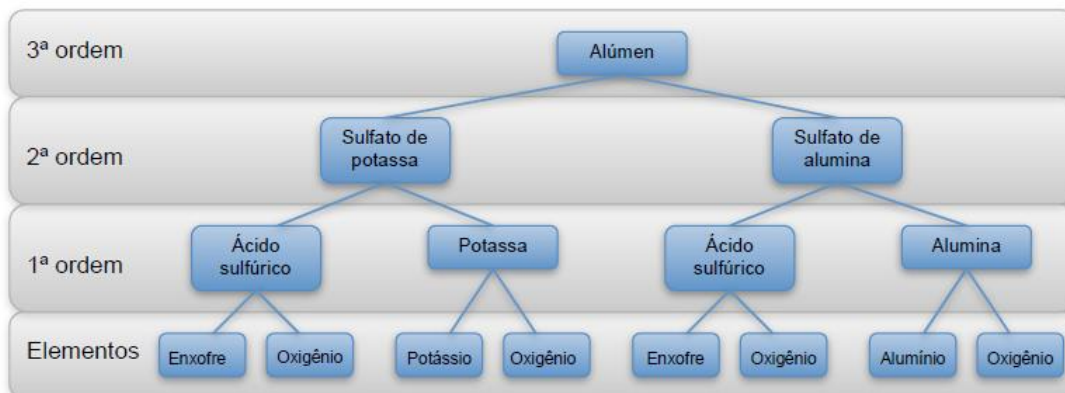
Segundo Lipeles (1983), alguns críticos das ideias de Avogadro argumentaram que seu artigo era escrito de forma pobre e continha muitos termos ambíguos e complexos. Além disso, havia divergência entre os resultados publicados por Avogadro e os dados referentes às estimativas da proporção de átomos nos compostos feitas por Dalton.

A ideia de Avogadro de que *molécules élémentaires* (ou seja, átomos) iguais poderiam se ligar para formar as *molécules constituintes* das substâncias simples também foi alvo de críticas por contrariar as ideias de Dalton e, principalmente, do influente Berzelius. De acordo com a teoria eletroquímica de Berzelius (assim como Dalton havia postulado), átomos iguais sofreriam repulsão, e assim não poderiam se combinar para formar uma partícula (PULIDO, 2016).

O sistema dualista de Berzelius foi embasado nas ideias de Lavoisier e Davy. Para Berzelius, os átomos seriam eletricamente dipolares, isto é, teriam um polo negativo e um positivo – com exceção dos átomos de oxigênio, que seriam apenas negativos. A atração entre cargas opostas e a repulsão entre cargas iguais seria o fundamento das transformações químicas – ou seja, Berzelius, assim como Davy, entendia que os fenômenos químicos seriam de natureza elétrica. Na formação de compostos pela combinação de diferentes átomos poderia haver predomínio de um dos polos também no composto formado (PULIDO, 2016; GAY, 1976). As combinações químicas

poderiam se dar em diferentes ordens de complexidade, seguindo uma escala rumo à neutralidade elétrica dos compostos. A Figura 13 ilustra essa ideia.

Figura 13- Constituição dualista de sais (2ª. e 3ª. ordens), partindo dos elementos e passando por ácidos e bases (1ª. ordem)



Fonte: Pulido (2016, p. 76), adaptado de Klein (2003, p. 154).

Observa-se que o oxigênio (sempre negativo) podia se combinar a um radical (como o enxofre ou o nitrogênio, por exemplo) para formar um ácido; ou poderia se combinar a um metal para formar uma base. Os ácidos seriam predominantemente negativos e as bases, positivas, podendo então se combinar para formar os sais.

Assim, a teoria de Berzelius explicava as combinações químicas pela atração dos corpúsculos de cargas opostas e a conseqüente neutralização (parcial ou total) para a formação de um composto (RHEINBOLDT, 2015). Isso tornava impossível a combinação de corpúsculos iguais, como por exemplo, dois átomos de oxigênio, que deveriam se repelir.

Em meados do século XIX, essas ideias foram bastante influentes na comunidade científica, pois conseguiam contornar alguns dos problemas associados às ideias de Lavoisier. Para explicar o aparecimento de calor, fogo e luz durante a combustão, Lavoisier recorreu à existência de uma substância imponderável, o calórico (RHEINBOLDT, 2015). Berzelius, por sua vez, supôs que a compensação de cargas elétricas dos átomos poderia gerar tais efeitos, além de explicar como se dava a formação dos compostos:

No estado atual de nossos conhecimentos a explicação mais provável da combustão e do fenômeno do fogo resultante dela é a seguinte: que em cada combinação química há uma neutralização que produz o fogo, da mesma maneira como o produz a descarga do frasco elétrico, da pilha elétrica ou no relâmpago, sem ser acompanhada nesses últimos fenômenos de uma combinação química (BERZELIUS, 1836 *apud* RHEINBOLDT, 2015, p. 58).



A teoria eletroquímica de Berzelius foi abalada a partir das contribuições de Jean-Baptiste Dumas (1800-1884) e suas determinações de densidades de vapores. Cannizzaro afirma que, após a determinação das densidades de vapores, Berzelius procurou restringir a validade da lei de Gay-Lussac e continuou a não aceitar a hipótese de Avogadro-Ampère:

Como, mais tarde, tendo sido determinadas as *densidades dos vapores* de muitos corpos simples, ele [Berzelius] teve que restringir essa hipótese dizendo que apenas os corpos simples que são gases permanentes obedecem a essa lei [de Gay-Lussac]; como, não acreditando que nem mesmo os átomos compostos de mesma ordem devessem estar equidistantes no estado aeriforme sob as mesmas condições, ele foi levado a supor que nas moléculas dos ácidos clorídrico, iodídrico, bromídrico e nas moléculas de água e de hidrogênio sulfurado<sup>5</sup>, havia a mesma quantidade de hidrogênio, embora os diferentes comportamentos desses compostos confirmassem as deduções da hipótese de Avogadro e de Ampère (CANNIZZARO, 1858, p. 322-323, grifo nosso).

Em seu artigo intitulado *Mémoire sur quelques points de la théorie atomistique*, Dumas estabelece uma relação das densidades relativas de gases, substâncias voláteis e compostos que podem ser vaporizados com os seus respectivos *pesos atômicos* (referindo-se ao que hoje chamaríamos de “massas moleculares”):

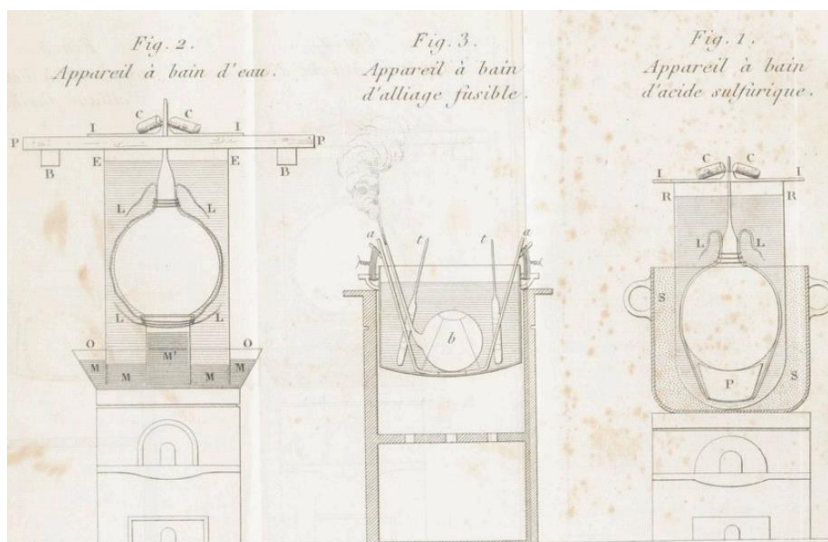
Decidi fazer uma série de experimentos para chegar ao *peso do átomo* de um grande número de corpos por meio de sua densidade no estado de gás ou vapor. Resta, neste caso, apenas uma hipótese a ser feita, e todos os físicos concordam comigo nesse sentido. Consiste em supor que, em todos os fluidos elásticos nas mesmas condições, as moléculas são colocadas à mesma distância, ou seja, estão *em mesmo número* (DUMAS, 1826, p. 337, grifos nossos).

Para a determinação do *peso do átomo*, Dumas realizou experimentos que envolviam a determinação das densidades de vapores, incluindo substâncias sólidas e líquidas que não eram encontradas no estado gasoso naturalmente. Em primeiro lugar, o peso de um balão de vidro era aferido; em seguida, colocava-se no balão certa quantidade do líquido a ser evaporado. A extremidade do balão era dotada de um pequeno orifício para permitir a saída do excesso de vapor durante o aquecimento. O balão era então mergulhado em um banho de aquecimento, que poderia ser com água, ácido sulfúrico ou alguma liga metálica, a depender do ponto de ebulição necessário para que a amostra dentro do balão passasse do estado líquido para o gasoso (Figura 14).

---

<sup>5</sup> Corresponde ao que hoje é chamado de *sulfeto de hidrogênio*, H<sub>2</sub>S.

Figura 14- Aparatos para os diversos tipos de banho



Fonte: Dumas, 1826

Por exemplo, para determinar o *peso do átomo* de etanol, era possível utilizar um banho com água, pois o ponto de ebulição do etanol (78 °C) sob 1 atm é bem menor do que o da água (100 °C). Entretanto, para determinar o *peso do átomo* de iodo, cujo ponto de ebulição é de 184 °C, o banho com água não seria efetivo, sendo necessário algum outro líquido com maior temperatura de ebulição.

A temperatura e a pressão eram medidas através de um termômetro e um barômetro acoplados ao banho, e assim que o líquido dentro do balão fosse totalmente evaporado, era necessário selar o frasco, resfriá-lo e posteriormente pesá-lo. Dessa forma, era possível determinar o peso do vapor dentro do balão.

Outra medida necessária era do volume do balão. Isso era feito enchendo o balão completamente com água e pesando novamente. Descontando-se o peso do balão vazio, e conhecendo-se a densidade da água na temperatura em que foi feita a pesagem, era possível obter o volume da água – e, portanto, do balão. De posse desses valores experimentais, Dumas podia então realizar alguns cálculos que o levavam ao *peso do átomo* da amostra.

Em seu artigo, Dumas argumenta que existe uma relação intrínseca entre a densidade de vapor relativa e os *pesos atômicos*, o que para ele estava de acordo com a concepção de Ampère sobre os mesmos volumes de gases conterem a mesma quantidade de partículas (IHDE, 1984). Um de seus experimentos mais importantes para confirmar essa afirmação foi a determinação do *peso*

*atômico* do iodo. Dumas determinou experimentalmente, por meio da medida da densidade de vapor e alguns cálculos, o *peso do átomo* de iodo como sendo igual a 256. Para Berzelius, o *peso atômico* do iodo era igual a 123. Essa questão era importante para Dumas, pois seu método de determinação de *pesos atômicos* só poderia ser válido se resultasse em valores próximos aos obtidos por meio de outros métodos já conhecidos na época. Considerando seus dados coerentes e precisos, Dumas acreditava que o valor que encontrara poderia ser explicado pela hipótese de que as partículas de vapor de iodo seriam formadas pela união de dois átomos: assim, um átomo de iodo teria o *peso atômico* de 128.

Valores próximos aos encontrados por Berzelius corroboravam a eficácia do método de Dumas, apesar de sua hipótese se distanciar da teoria dualística: para Dumas, átomos iguais poderiam se unir, o que não era possível na concepção dualista de Berzelius.

Além dos experimentos com o iodo, Dumas procurou calcular *os pesos atômicos* pelas densidades de vapor de outros elementos, como o enxofre e o fósforo. Entretanto, para esses elementos os valores resultaram muito diferentes dos já determinados por outros métodos bem estabelecidos na época. Por exemplo, para o enxofre Dumas encontrou o valor de 93,57, que era o triplo do valor encontrado por Berzelius; e para o fósforo obteve o *peso atômico* de 62,78, o dobro do valor então aceito. Posteriormente, Cannizzaro mostrou que tais resultados poderiam ser explicados pelo conceito de isomorfismo, proposto anos antes por Eilhard Mitscherlich (1794-1863). Os resultados alcançados por Dumas foram bastante importantes para os estudos de Cannizzaro, que refez alguns desses experimentos e propôs conclusões importantes.

Cannizzaro finalizou sua segunda lição mostrando que, ao se distinguir entre os significados das palavras “átomo” e “molécula”, e aceitando como pressuposto a hipótese de Avogadro-Ampère, seria possível conciliar os resultados experimentais de Berzelius e as evidências de Dumas.

### 3.2.3 - Terza lezione

A terceira lição é a mais curta de todas, com apenas um parágrafo. Cannizzaro forneceu aqui algumas indicações de como os seus estudos prosseguiram após analisar os trabalhos de Dumas.

Na terceira aula, fiz a revisão das várias pesquisas de físicos sobre corpos gasosos, e mostro que todas as novas pesquisas de Gay-Lussac a Clausius confirmam a

hipótese de Avogadro e de Ampère, que as distâncias entre as moléculas, desde que permaneçam no estado gasoso, não dependem de sua natureza, nem de sua massa, nem do número de átomos que contêm, mas apenas de sua temperatura e da pressão a que estão submetidos (CANNIZZARO, 1858, p. 323).

Podemos inferir que Cannizzaro estava se referindo especialmente aos trabalhos de três físicos, Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832), Benoît Paul-Émile Clapeyron (1799-1864) e Rudolf Clausius (1822-1888). Entre os trabalhos que Cannizzaro considerou estavam, possivelmente, aqueles publicados em 12 de julho de 1824 pelo francês Carnot. As ideias desse pesquisador podem ter chegado de duas formas até Cannizzaro.

A primeira hipótese, que parece mais evidente em um primeiro olhar, é considerar que Cannizzaro teve acesso aos estudos de Carnot durante o tempo que passou em Paris. Entretanto, uma segunda hipótese parece ser mais plausível. Os trabalhos de Carnot tiveram pouca repercussão imediata, mas se tornaram amplamente conhecidos pela comunidade científica após 1843, como consequência da difusão de uma publicação de Clapeyron e de elaborações posteriores de Clausius (PINTO; SILVA, 2018).

O trabalho de Carnot, intitulado “*Réflexions sur la Puissance Motrice du feu et sur les machines propres a développer cette puissance*”, faz um estudo sobre a aplicação dos gases no funcionamento das máquinas térmicas. Atualmente chamamos de máquina térmica um equipamento que faz a conversão de calor em trabalho mecânico, entretanto, Carnot não se utilizou desses termos para explicar a relação dos gases com a conversão de trabalho mecânico.

Para Carnot, tais sistemas funcionavam com a troca de *calórico*, produzindo como resultado final o trabalho mecânico. O termo *calórico* surgiu nos trabalhos de Lavoisier, no contexto de suas tentativas de refutar as explicações de Joseph Priestley (1733-1804) para uma série de experimentos, que eram baseadas na teoria do flogístico.<sup>6</sup> Ao reproduzir os experimentos de Priestley, Lavoisier foi desenvolvendo uma outra teoria para explicá-los: o fenômeno da combustão seria uma reação química que envolveria uma substância, o calórico, que estava combinada com o “princípio oxigênio” existente no ar atmosférico. A teoria do oxigênio foi bastante importante, pois conseguia dar significado ao aumento do peso de algumas substâncias ao sofrerem combustão ou calcinação. O calórico era necessário para explicar a emissão de luz e calor nesse tipo de reação;

---

<sup>6</sup> Para as ideias de Priestley sobre o flogístico, vide: J. Priestley, *Considerations on the doctrine of phlogiston and the decomposition of water*. (Philadelphia: Thomas Dobson, 1796).

como não era possível medir sua massa nas transformações químicas, era considerado um “fluido imponderável”, como a eletricidade e o magnetismo (MORRIS,1972).

Retornando ao trabalho de Carnot, a presença do calórico era notada quando este passava de um corpo de temperatura mais elevada para um corpo de temperatura mais baixa, como um fluido. Segundo Pinto e Silva (2018), Carnot entendia que o conhecimento sobre as máquinas térmicas “independe do combustível e da forma de aplicação. A produção do poder motor é devida ao estabelecimento do equilíbrio do calórico, ou seja, seu transporte *do corpo mais quente para o mais frio*” (PINTO e SILVA, 2018, p. 4, grifo nosso). Então, para Carnot, a máquina térmica só irá funcionar, ou seja, ter utilidade prática, se ocorrer o *movimento do calórico*, do corpo mais quente para o mais frio. Esse princípio de funcionamento seria análogo ao de uma “máquina mecânica” movida por uma queda d’água, na qual a potência está relacionada com a diferença de altura entre o reservatório mais alto (de onde vem a água) e o mais baixo (para onde a água escoar) (CARNOT, 1824, p. 28).

Fazendo uma análise matemática dos processos de funcionamento de uma máquina térmica, Carnot chegou a algumas conclusões realmente marcantes. Ele propôs um experimento cíclico imaginário, no qual pressão, volume e temperatura variavam de tal modo que os estados inicial e final do sistema fossem iguais.

A força motriz do calor é independente dos agentes empregados para realizá-la; sua quantidade é fixada apenas pelas temperaturas dos corpos entre os quais, em última instância, ocorre o transporte do calórico. (...) Quando um gás passa, sem alterar a temperatura, de um volume e de uma pressão determinados a um outro volume e a outra pressão também determinados, *a quantidade de calórico absorvida ou liberada é sempre a mesma, qualquer que seja a natureza do gás escolhido como objeto do experimento* (CARNOT, 1824, p. 38, 41-42, grifo nosso).

Nesse trecho, Carnot expõe a conclusão de que o trabalho realizado por uma máquina térmica não depende da substância, mas apenas da temperatura. Como afirma Cannizzaro, no primeiro parágrafo de sua terceira lição, isso é consistente com a hipótese de Avogadro e de Ampère de que as distâncias entre as moléculas de um gás dependem exclusivamente da temperatura e pressão.

Após a morte de Carnot, Émile Clapeyron resgatou o trabalho de 1824, refazendo suas análises e corrigindo alguns equívocos:

Por fim, citarei, entre as obras que surgiram sobre a teoria do calor, uma obra do Sr. S. Carnot, publicada em 1824, com o título *Réflexions sur la puissance motrice du feu*. A ideia que serve de base a suas pesquisas parece-me frutífera e

incontestável, e suas demonstrações baseiam-se no absurdo de admitir a possibilidade de criar força motriz ou calor a partir do zero. Aqui está o enunciado de vários teoremas aos quais este novo método de raciocínio o conduz.

1ª Quando um gás passa, sem alterar a temperatura, de um volume e de uma pressão determinados a um outro volume e a outra pressão também determinados, *a quantidade de calórico absorvida ou liberada é sempre a mesma, qualquer que seja a natureza do gás escolhido como objeto do experimento.*

2ª A diferença entre o calor específico sob pressão constante e o calor específico sob volume constante é a mesma para todos os gases.

3ª Quando um gás varia de volume sem mudança de temperatura, as quantidades de calor absorvidas ou liberadas por esse gás estarão em progressão aritmética, se os aumentos ou reduções de volume estiverem em progressão geométrica. (CLAPEYRON, 1834, p. 154-155, grifo nosso).

O principal interesse de Clapeyron era analisar problemas teóricos associados às máquinas térmicas, diferentemente de Carnot, que tinha como foco principal questões mais funcionais e práticas das máquinas. Analisando o trabalho de Clapeyron, podemos visualizar dois pontos marcantes para o ensino de ciências até os dias atuais. O primeiro deles é a famosa “equação de Clapeyron” (CLAPEYRON, 1834, p. 174), ou, como também é chamada, “equação do gás ideal”:

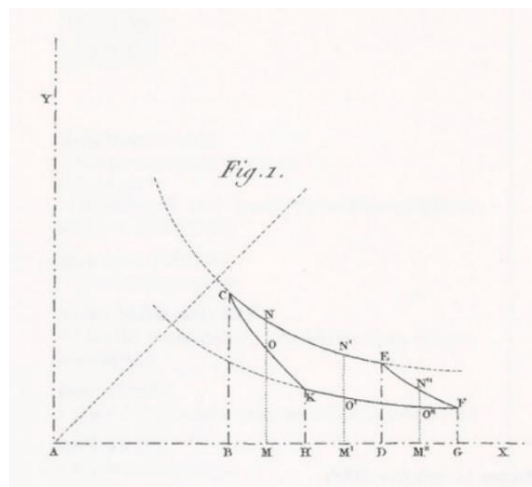
$$pv = R(267 + t)$$

onde  $p$  é a pressão;  $v$  é o volume do gás;  $t$  é a temperatura em graus Celsius e  $R$  é uma constante. Clapeyron utilizou em seu trabalho o volume por unidade de massa do gás, e por esse motivo a constante  $R$  não era universal (ou seja, válida para todos os gases), mas dependia da natureza do gás. Foi somente em 1850 que Rudolf Clausius observou que essa constante era inversamente proporcional à densidade do gás. Essa observação de Clausius está diretamente relacionada com a hipótese de Avogadro-Ampère, pois sob pressão, volume e temperatura constantes o peso molecular do gás era diretamente proporcional a sua densidade (JENSEN, 2003). Clausius também determinou um novo valor para a constante que estava dentro do parêntesis, reformulando assim a equação proposta por Clapeyron para:

$$pv = R(273 + t)$$

Por fim, além dessas contribuições que ajudariam Cannizzaro a associar tais estudos à hipótese de Avogadro-Ampère, Clapeyron foi também o responsável por representar as ideias de Carnot na forma de um gráfico cíclico, bem similar ao que conhecemos hoje quando o tema é abordado em sala de aula (Figura 15).

Figura 15- Representação do ciclo de Carnot proposta por Clapeyron



Fonte: Clapeyron (1834, p.191).

### 3.2.4 - Quarta lezione

Na quarta lição, o autor afirma ter feito uma revisão sobre as teorias químicas de Berzelius, e em seguida:

Faço uma pausa para examinar como Dumas, inclinando-se à ideia de Ampère, acostumou os químicos que se ocupavam de *corpos orgânicos* a aplicar essa ideia para determinar os pesos das moléculas dos compostos (CANNIZZARO, 1858, p. 323).

Para entendermos precisamente o que Cannizzaro estava tentando dizer neste trecho, observamos o uso do termo “inclinando-se”. Como vimos anteriormente, na primeira lição, a hipótese de Ampère-Avogadro não era totalmente aceita na comunidade científica europeia. Apesar do trabalho de 1826 de Dumas ter relações lógicas com os trabalhos de Ampère, Dumas abandonou os pesos atômicos calculados por ele próprio em prol da antiga ideia de equivalente químico:

Que confiança merecem os pesos atômicos adotados e o caminho seguido para determiná-los? Na experimentação, vocês encontrariam os equivalentes [...] mas procuravam inutilmente os átomos tais como sua imaginação pôde sonhá-los, atribuindo a essa palavra, consagrada, infelizmente, na língua dos químicos, uma confiança que *ela não merece*. Se eu fosse o mestre, *apagaria a palavra átomo da ciência*, convencido de que ela vai mais longe do que a experiência; em química jamais devemos ir mais longe do que a experiência (DUMAS, 1826, p. 176-179).

Podemos ver que Dumas, 10 anos após a publicação do seu trabalho, já não estava mais tão inclinado a aceitar a concepção de pesos atômicos, ou mesmo de átomo. A confusão na adoção dos pesos atômicos era compreensível: para saber os pesos atômicos reais era necessário saber a fórmula química do composto, e para saber a fórmula química do composto era necessário saber os pesos atômicos. Dalton tentou resolver o problema postulando a máxima simplicidade na combinação entre os átomos, mas suas ideias a esse respeito não foram muito aceitas pela comunidade científica.

Outra questão era a necessidade de escolher arbitrariamente um elemento químico para servir como padrão em relação ao qual os pesos atômicos dos demais elementos seriam determinados. Dalton escolheu o hidrogênio, por entender que seria o mais leve de todos os átomos. Berzelius, que procurou sistematizar os pesos atômicos, e outros químicos adotaram o oxigênio como padrão, pois sua grande facilidade em reagir com diversas substâncias o tornava favorável para a realização dos procedimentos experimentais necessários para a determinação dos pesos atômicos (SANTOS; PORTO; KIOURANIS, 2020).

Entretanto, a ideia de átomo continuava a ser considerada arbitrária para uma grande parte dos químicos, em especial os franceses, que preferiam utilizar os equivalentes químicos. Veremos posteriormente que Cannizzaro trará novamente os resultados de 1826 de Dumas para a luz da química do século XIX.

Como afirmamos anteriormente, a sistematização dos pesos atômicos era importante, em especial, para determinar a fórmula química dos compostos. Seguindo a hipótese de Avogadro-Ampère, era possível calcular os pesos atômicos e as fórmulas dos compostos; entretanto, sua aplicação estava limitada a substâncias cujas densidades pudessem ser medidas no estado gasoso. Diversos esforços foram feitos na tentativa de criar métodos eficazes para a determinação das fórmulas de compostos orgânicos líquidos e sólidos.

Um dos primeiros passos para essa determinação foi dado por Gay-Lussac entre 1810 e 1811, ao buscar determinar as porcentagens de carbono, hidrogênio e oxigênio que estavam presentes em compostos orgânicos. Tais porcentagens seriam um pré-requisito para os cálculos das fórmulas e, conseqüentemente, para a determinação dos pesos atômicos.

O método utilizado por Gay-Lussac era baseado em oxidar uma amostra orgânica, misturando-a com clorato de potássio em um tubo vertical e aquecendo fortemente a mistura pelo fundo do tubo. Com isso, eram produzidos gases resultantes da oxidação da amostra, especialmente



dióxido de carbono e nitrogênio. As porcentagens de carbono e nitrogênio eram determinadas pelos volumes coletados desses gases, enquanto as porcentagens de hidrogênio e oxigênio eram calculadas indiretamente. Por meio desse método, Gay-Lussac realizou a análise elementar de 19 substâncias orgânicas (ROCKE, 2001).

Após a publicação desse estudo, Gay-Lussac enviou uma cópia para Berzelius, que entre 1807 e 1808 havia tentado, sem sucesso, determinar tais porcentagens. Com o trabalho de Gay-Lussac em mãos, Berzelius desenvolveu seu próprio método para determinar a composição percentual de substâncias orgânicas. O método era muito semelhante ao de Gay-Lussac, utilizando o clorato de potássio como oxidante da amostra e um tubo para aquecimento. Porém, Berzelius utilizou um tubo na horizontal, e o aqueceu gradualmente de uma ponta a outra. Como afirma Rocke (2001), essa modificação tornava a análise mais simples e precisa. Desse modo, Berzelius determinou precisamente a composição percentual de 13 compostos orgânicos, publicando seus resultados em 1814.

Essas determinações tinham uma limitação: era necessário que as amostras fossem totalmente oxidadas em produtos gasosos, o que não era possível para a maioria das substâncias conhecidas na época.

A busca por um método de determinação das porcentagens de elementos de substâncias sólidas, como óxidos de metais, teve um marco de sucesso em 1819, quando dois cientistas parisienses, Pierre Louis Dulong (1785-1838) e Alexis Thérèse Petit (1791-1820) encontraram a relação conhecida como “lei das capacidades de calor atômico”.

Utilizando os pesos atômicos determinados experimentalmente por Berzelius, e considerando o peso atômico do oxigênio igual a 1, Dulong e Petit encontraram uma relação aproximada entre o calor específico da substância simples formada por um elemento químico e seu peso atômico. A Tabela 1, adaptada de Ihde (2017), contém alguns dos valores relacionados pelos dois franceses.

Tabela 1- Valores obtidos por Dulong e Petit que exemplificam a lei das capacidades de calor atômico

<b>Elemento</b>	<b>Calor específico da substância simples</b>	<b>Peso atômico (em relação ao O = 1)</b>	<b>Produto do peso atômico e do calor específico</b>
Chumbo	0,0293	12,95	0,3794
Prata	0,0557	6,75	0,3759
Ferro	0,1100	3,392	0,3731
Cobalto	0,1498	2,46	0,3685

Fonte: Adaptado de Ihde (2017, p. 146).

Podemos verificar que, ao multiplicar o valor do calor específico da substância simples formada pelo elemento químico (nos exemplos da Tabela 1, as substâncias simples metálicas) pelo seu peso atômico, resulta um valor aproximadamente constante, cuja média foi calculada em 0,3742. Dulong e Petit sugeriram que esse produto poderia ser utilizado para determinar com precisão os valores de pesos atômicos dos elementos químicos, bastando dividir essa constante pelo calor específico – facilmente determinado experimentalmente – da substância elementar. Assim, era possível obter os pesos atômicos e determinar as quantidades dos elementos químicos nas substâncias sólidas que não mudavam de estado físico facilmente, como os óxidos metálicos.

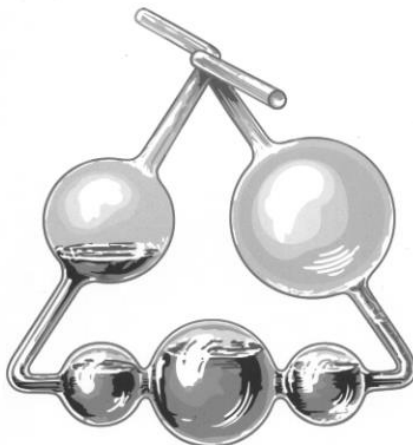
Com essa construção, Dulong e Petit recalcularam alguns dos valores de pesos atômicos determinados por Berzelius. Embora alguns valores se tenham mantido, outros foram cortados pela metade, por um terço e até por um quarto, como foi o caso da prata. A maioria dos pesos atômicos dos metais determinados por Dulong e Petit eram a metade dos valores até então aceitos e, com isso, as fórmulas dos óxidos metálicos foram também modificadas. Antes do trabalho de Dulong e Petit, Berzelius defendia que a fórmula mais precisa para descrever os óxidos metálicos era  $MO_2$ , onde M representava o metal e  $O_2$  indicava a quantidade de oxigênio na fórmula. No entanto, de acordo com a lei proposta pelos dois químicos franceses, a fórmula dos óxidos deveria ser  $MO$ . Posteriormente, Berzelius passou a adotar essa fórmula para os óxidos metálicos em trabalhos datados de 1826. Essa mudança refletiu uma alteração nas concepções predominantes da época em relação à composição dos óxidos metálicos (ROCKE, 2001, p. 109).

Embora estudos posteriores tenham mostrado que a lei de Dulong-Petit é apenas uma aproximação, ela foi importante naquele momento para a determinação das fórmulas de muitos compostos (ROCKE, 2001).

Além dessas tentativas, um fato marcante para a determinação dos pesos atômicos e das fórmulas dos compostos teve como protagonista Justus von Liebig (1803-1873). Como vimos anteriormente, as fórmulas de compostos inorgânicos eram obtidas com certa precisão, entretanto, para compostos orgânicos as dificuldades eram maiores. Em artigo publicado em 1831, Liebig discutiu os principais problemas para a determinação das fórmulas desses compostos. O primeiro ponto de dificuldade nas análises orgânicas estava relacionado ao tamanho das amostras. Como os métodos mais utilizados envolviam a combustão das amostras, se estas fossem muito pequenas, os resultados eram menos precisos. Se as amostras fossem muito grandes, sua combustão gerava grande quantidade de gases, cuja manipulação era problemática. Se os compostos tivessem fórmulas simples, o problema não era tão grande, mas para compostos com fórmulas mais complexas, como alcaloides, a imprecisão era enorme. Outros dois problemas cruciais na determinação das fórmulas dos compostos estavam relacionados à presença de nitrogênio em sua composição. O primeiro deles era a inexistência de um método que permitisse excluir o nitrogênio atmosférico dos gases resultantes da combustão da amostra. O segundo problema era a quase impossibilidade de se isolar o gás nitrogênio sem contaminação com os métodos da época (ROCKE, 2001).

A principal proposta de Liebig para solucionar esses dois problemas foi desenvolver um aparato que pudesse capturar, na fase condensada, tanto a água quanto o ácido carbônico em uma única medição, e, se fosse necessário, determinar a quantidade de nitrogênio em volume. Assim, se Liebig conseguisse coletar ácido carbônico e água ao mesmo tempo, a quantidade de amostra poderia ser aumentada, o que proporcionaria medidas mais precisas. Para realizar tal feito, Liebig desenvolveu um instrumento que ficou conhecido como *Kaliapparat* (Figura 16).

Esse instrumento consistia em uma peça em formato triangular formada por tubos de vidro que eram conectados no final do sistema no qual era feita a combustão da amostra. Nesse triângulo de vidro havia três bulbos alinhados na horizontal, posicionados na parte de baixo do aparato, dentro dos quais era mantida uma solução de hidróxido de potássio.

Figura 16- Ilustração do *Kaliapparat*

Fonte: Sheppard e Horowitz (2006).

O hidróxido de potássio era responsável por reagir com o dióxido de carbono e o condensar na forma de carbonato de potássio. Os dois bulbos superiores eram responsáveis por prevenir um fluxo de bolhas que fosse além do normal durante a operação do aparelho. Todo o aparato era pesado antes da análise começar e, após o final da combustão, Liebig quebrava a ponta virada para cima e sugava um pouco do ar por um curto período: esse procedimento tinha como objetivo garantir que qualquer resíduo gasoso restante fosse completamente removido do sistema antes da pesagem final. Por fim, o *Kaliapparat* era pesado novamente, e o acréscimo no peso era, portanto, a quantidade de gás carbônico formado na combustão da amostra. Utilizando esse método, Liebig podia capturar qualquer quantidade de gás carbônico e, assim, tornava a análise muito mais eficaz, podendo utilizar amostras de quaisquer tamanhos com precisão bastante significativa.

Liebig argumentava que seu método e seu aparato não eram novidades na química. Sua maior contribuição seria, na verdade, permitir que qualquer estudante minimamente treinado pudesse obter, com facilidade, resultados excepcionais nas determinações das porcentagens dos elementos em substâncias orgânicas. Resultados tão precisos só eram obtidos anteriormente por químicos muito habilidosos, como Berzelius. O *Kaliapparat* foi utilizado por vários dos alunos de Liebig para determinar as porcentagens de elementos químicos em substâncias de pesos moleculares tão grandes como os alcaloides.

Em um primeiro momento, Dumas fez diversas críticas ao método e ao *Kaliapparat*, e publicou um artigo em resposta ao trabalho de Liebig em outubro de 1831. Suas principais críticas, que eram em torno do método de determinação do nitrogênio, tiveram vida curta. Logo após a

publicação de seu artigo, Dumas escreveu a Liebig um pedido de desculpas, reconhecendo ter estudado mais profundamente o *Kaliapparat* e identificado sua importância na determinação da composição de compostos orgânicos. Como Rocke (2001) afirma, Dumas adotou o *Kaliapparat* quase que imediatamente em suas análises, chegando mesmo a aperfeiçoar o método proposto por Liebig.

Com a grande importância de Dumas na comunidade científica da época, o método de análise criado por Gay-Lussac e Berzelius e posteriormente aperfeiçoado por ele próprio e Liebig foi bastante divulgado. Em anos posteriores, relatos mostram que não era incomum os seminários ministrados por Dumas terem mais de 1000 pessoas na plateia. Podemos inferir que essa divulgação do método contribuiu para sua utilização em toda a Europa.

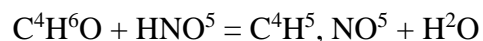
Como Cannizzaro afirma no início de sua quarta lição, Dumas foi o responsável por difundir e “habituar” os químicos da época a utilizarem o método em suas análises para determinar o peso molecular de substâncias orgânicas.

Em seguida, Cannizzaro (1858, p. 323-324) prossegue com uma contundente afirmação: “Eu explico claramente como as descobertas feitas por Gerhardt, Williamson, Hofmann, Wurtz, Berthelot, Frankland, etc., sobre a constituição dos compostos orgânicos, confirmam a hipótese de Avogadro e Ampère”. Apesar dos grandes avanços com o *Kaliapparat* e a determinação das porcentagens de elementos químicos nas substâncias, a determinação das fórmulas empíricas ainda era caótica. Entretanto, Cannizzaro afirma que, partindo das ideias de Gerhardt e Alexander Williamson (1824-1904), ele conseguia explicar para seus alunos o método efetivo de determinação das fórmulas de compostos orgânicos, e como esse método levava diretamente à hipótese de Avogadro-Ampère. Para compreender melhor o argumento de Cannizzaro, precisamos nos aprofundar nos estudos de química orgânica e o caos existente a partir de 1840 na determinação dessas fórmulas.

Como vimos anteriormente, a química do século XIX incluía diversos conceitos, como equivalentes, átomos, moléculas e pesos atômicos, cuja relação entre si se dava de maneira problemática. Isso gerava diversas incongruências em publicações da época, e os problemas se refletiam também nas próprias representações das fórmulas: por exemplo, a fórmula da água podia ser escrita como  $H^2O$ , mas também como HO, HO ou OH, o que certamente não ajudava os

estudantes de química da época.<sup>7</sup> Muitos esforços foram realizados para encontrar as fórmulas mais consistentes teórica e experimentalmente para os compostos químicos. Um dos nomes citados por Cannizzaro, o químico francês Charles Frédéric Gerhardt (1816-1856), foi o responsável por propor um método de determinação de fórmulas químicas consistente com a hipótese de Avogadro-Ampère. Tal contribuição seria fundamental para Cannizzaro trilhar o caminho de relacionar as teorias que viriam a facilitar a compreensão dos estudos da química.

Em 1838, Gerhardt propôs a teoria dos resíduos – também conhecida como a segunda teoria dos radicais<sup>8</sup> (CAMEL, KOEHLER e FILGUEIRAS, 2009). Ele acreditava que os produtos das reações orgânicas não estavam contidos nos reagentes, mesmo que fossem substâncias tão simples como água, amônia ou cloreto de hidrogênio. Isso indicava que os produtos não poderiam ser observados diretamente nas fórmulas originais das substâncias dos reagentes, o que dificultava sua determinação. Em outras palavras, a teoria dos resíduos de Gerhardt sugeria que os radicais poderiam se recombinar para formar os produtos, de modo que uma molécula de água, por exemplo, não estaria de antemão presente na molécula de um dos reagentes, mas se formaria com contribuições de diferentes reagentes. Essa teoria era satisfatória para explicar reações de substituição, como no seguinte exemplo de reação proposta por Gerhardt<sup>9</sup>:



Nesse exemplo, parte do hidrogênio se separava de um dos compostos e o oxigênio do outro para produzir água, que era uma molécula estável. Os resíduos se combinavam para formar uma molécula orgânica (CAMEL, KOEHLER e FILGUEIRAS, 2009).

Gerhardt estudou uma enorme quantidade de compostos orgânicos e notou que existia certa diferença entre as fórmulas atribuídas por equivalentes e aquelas obtidas a partir das quantidades medidas por ele mesmo nas reações. Como as medidas eram feitas por meio das densidades dos

---

<sup>7</sup> Na época de Cannizzaro, os índices numéricos que representavam o número de átomos (ou de equivalentes) de um elemento químico em uma fórmula eram grafados sobrescritos (por exemplo, H<sup>2</sup>O). Essa convenção é mantida ao longo desta tese para manter fidelidade aos textos originais.

<sup>8</sup> No contexto da química do século XIX, os radicais eram grupos de átomos que se comportariam como uma única entidade, sem se modificar em reações químicas.

<sup>9</sup> Os radicais de Gerhardt não refletiam a constituição real dos compostos, mas apenas suas reações. Como resultado, um mesmo composto poderia ter diferentes fórmulas conforme a reação química de que estivesse participando. A reação está formulada conforme a notação original de Gerhardt (1848)

gases, eram adotadas medidas volumétricas padrão para estabelecer as fórmulas dos compostos. Por exemplo, Berzelius adotava como padrão em seus cálculos a fórmula de dois volumes de hidrogênio, enquanto Gerhardt adotava como padrão quatro volumes de hidrogênio, conforme sistema proposto por Liebig. Os valores a serem calculados das porcentagens dos elementos químicos eram relacionados ao mesmo volume de hidrogênio como comparação. Em outras palavras, era coletado um volume da amostra igual ao volume ocupado por quatro partes de hidrogênio, e a partir dessa amostra era calculada a fórmula do composto orgânico. Essa é uma clara evidência de que Gerhardt assumia a hipótese de Avogadro-Ampère (chamada por ele apenas de hipótese de Ampère) de que volumes iguais de gases contêm a mesma quantidade de moléculas. Por exemplo, para o volume de 4 partes de hidrogênio, Gerhardt obteve a fórmula de  $C^4H^{12}O^2$  para fórmula do álcool etílico. Com isso, ele notou que as quantidades de elementos obtidos através de reações químicas correspondiam ao dobro das quantidades expressas nas fórmulas propostas em termos de equivalentes (CAMEL, KOEHLER e FILGUEIRAS, 2009).

Utilizando aqui a notação moderna, através de seu método de cálculo, Gerhardt obtinha sempre  $H_4O_2$  em vez de  $H_2O$ , ou  $C_2O_4$  em vez de  $CO_2$ . Portanto, suas fórmulas para compostos orgânicos também deveriam ser cortadas pela metade. Ao perceber essas relações, Gerhardt parou de utilizar em seus trabalhos o sistema de Liebig. Dividir suas fórmulas pela metade seria congruente tanto com as fórmulas de compostos orgânicos propostas por Berzelius quanto com a concepção de determinar as fórmulas por meio da relação entre calor específico e peso molecular de Dulong e Petit. A confusão associada ao sistema de Liebig adotado por Gerhardt decorria de considerar que átomos, volumes e equivalentes químicos seriam termos sinônimos. Daí, os equivalentes eram substituídos pelos pesos atômicos dos elementos químicos: em vez de considerar o equivalente do carbono como sendo 6 e o do oxigênio como 8, Gerhardt considerava os valores 12 e 16, respectivamente.

Cannizzaro deixa claro nesta lição que, apesar de algumas divergências, as ideias de Gerhardt eram importantes para serem relacionadas com a hipótese de Avogadro-Ampère. Gerhardt, ao aceitar em parte essa hipótese, não a aplicava de forma universal. Um problema apontado por Cannizzaro foi a sugestão de Gerhardt de que a molécula de mercúrio deveria ser considerada como formada por dois átomos, assim como era o caso do hidrogênio. “Gerhardt supôs que todas as moléculas dos corpos simples fossem divisíveis nas ações químicas. Essa preconcepção o levou a supor que a molécula do mercúrio e de todos os metais fossem constituídas

de dois átomos (...) Este erro ainda persiste na mente dos químicos, e os impediu de descobrir entre os metais a existência de radicais biatômicos” (CANNIZZARO, 1858, p. 324). É importante chamar a atenção do leitor atual para o fato de que o termo “biatômico” aqui deve ser entendido como “bivalente” (ou seja, com o mesmo “poder de combinação” que dois átomos de hidrogênio), e não como “formado por dois átomos”. A explicação do porquê a hipótese da molécula de mercúrio ser formada por dois átomos estar relacionada à não existência de radicais bivalentes será apresentada por Cannizzaro mais adiante, na sexta *lezione*.

Ao fim desta quarta lição, Cannizzaro sugeriu que os químicos da época estavam muito próximos de encontrar a chave para a solução dos problemas envolvendo equivalentes, átomos, pesos atômicos e densidades de vapor.

Pelo exame histórico das teorias químicas, bem como dos estudos dos físicos, chego à conclusão de que, para harmonizar todos os ramos da química, é necessário voltar a aplicar completamente a teoria de Avogadro e Ampère para comparar os pesos e o número das moléculas. Eu me proponho, na sequência, a mostrar que as conclusões decorrentes estão sempre de acordo com todas as leis físicas e químicas até agora descobertas (CANNIZZARO, 1858, p. 324).

Podemos observar que, nestas quatro primeiras lições, Cannizzaro fez o que ele chama de “exame histórico”, o qual poderíamos caracterizar como uma revisão da literatura, resultando em uma abordagem histórica muito particular decorrente de sua visão como professor e químico. Além disso, essas lições exibem um cenário de como a química, em meados do século XIX, carecia ainda de maior sistematização. A esse respeito, pode-se dizer que

(...) a questão das notações atômicas torna-se dramática, sendo impossível um entendimento. Até aqui, apesar dos conflitos, tinha-se sempre conseguido formar largos consensos: sobre o sistema de Berzelius, nos anos 1830, sobre o de Gmelin, nos anos 1840. Mas nos anos de 1850 a comunidade química é uma torre de Babel. Não só está aberto o conflito entre equivalentistas e atomistas, mas também, no interior de cada campo, constata-se sérias divergências. Embora a notação de Gerhardt tenha constituído um sinal de união, ela é, contudo, rapidamente revista e corrigida por alguns dos seus adeptos. Em 1858, Stanislo Cannizzaro propõe de novo a duplicação dos pesos atômicos de um grande número de metais e Adolphe Wurtz introduz também algumas modificações. Em resumo, uma cacofonia de números e de fórmulas. Uma mesma fórmula pode designar diversas substâncias (...); inversamente, uma mesma substância pode escrever-se de diversos modos, conforme os sistemas: o exemplo mais conhecido é o do ácido acético, para qual Kekulé assinala dezanove fórmulas (BENSAUDE-VINCENT; STENGERS, 1992, p. 194).



A partir da próxima lição, Cannizzaro aborda experimentos e conclusões que realizou quando professor da Universidade de Gênova, buscando aplicar a hipótese de Avogadro-Ampère para todos os cenários e assim permitir que seus estudantes entendessem a química.

### 3.2.5 - Quinta lezione

A quinta lição começa de modo diferente das anteriores. Em vez de fazer uma abordagem histórica das teorias, Cannizzaro afirma que vai aplicar a hipótese de Avogadro e Ampère para encontrar o peso molecular antes mesmo de conhecer a composição atômica da substância. Cannizzaro parte da consideração que os pesos das moléculas são proporcionais às densidades gasosas das respectivas substâncias: “Se quisermos que as densidades dos vapores expressem os pesos das moléculas, é conveniente referi-las todas à densidade de um gás simples tomado como unidade, em vez de uma mistura de dois gases, como o ar” (CANNIZZARO, 1858, p. 324).

Assim, o hidrogênio, por ser o gás menos denso, foi o escolhido como padrão para comparação. Cannizzaro considerou o peso da metade da molécula de hidrogênio como sendo igual a 1 para os cálculos relativos a seus experimentos. Podemos inferir que ele considerava que a molécula de hidrogênio fosse formada por dois átomos. A Tabela 2 reproduz uma tabela do *Sunto* (com a terminologia da época e as respectivas notas de rodapé) que mostra os valores das densidades relativas de várias substâncias em relação ao hidrogênio, considerando dois padrões: o peso da molécula de hidrogênio como sendo igual a 1; ou o peso de “meia molécula” (ou seja, um átomo) de hidrogênio como sendo igual a 1.

Tabela 2- Relação entre densidade e peso atômico em referência ao hidrogênio

(Continua)		
Nomes dos corpos	Densidade ou peso de um volume; um volume de hidrogênio foi considerado = 1, i.e., pesos das moléculas comparados ao peso de uma molécula inteira de hidrogênio considerada como unidade.	Densidade referida àquela do hidrogênio = 2, ou pesos das moléculas comparados ao peso de meia molécula de hidrogênio tomada como unidade
Hidrogênio	1	2
Oxigênio ordinário	16	32
Oxigênio eletrizado	64	128
Enxofre abaixo de 1000°	96	192
Enxofre* acima de 1000°	32	64
Cloro	35,5	71

Tabela 2- Relação entre densidade e peso atômico em referência ao hidrogênio  
(Conclusão)

<b>Nomes dos corpos</b>	<b>Densidade ou peso de um volume; um volume de hidrogênio foi considerado = 1, i.e., pesos das moléculas comparados ao peso de uma molécula inteira de hidrogênio considerada como unidade.</b>	<b>Densidade referida àquela do hidrogênio = 2, ou pesos das moléculas comparados ao peso de meia molécula de hidrogênio tomada como unidade</b>
Bromo	80	160
Arsênico	150	300
Mercúrio	100	200
Água	9	18
Ácido clorídrico	18,25	36,50**
Ácido acético	30	60

\* Essa determinação foi feita por Bineau<sup>10</sup>.

\*\* Os números que expressam a densidade são aproximados; chegamos a uma aproximação maior comparando-os com aqueles deduzidos dos dados químicos, e colocando-os em acordo.

Fonte: Cannizzaro (1858, p. 325).

Os valores tabelados por Cannizzaro (Tabela 2) foram calculados utilizando a hipótese de Avogadro-Ampère, comparando a densidade da substância desejada com a densidade do hidrogênio em um mesmo volume, sob mesmas pressão e temperatura. Para determinar a densidade de substâncias líquidas ou sólidas, era necessário que a substância entrasse em ebulição e o vapor fosse coletado; e, para que a comparação fosse possível, de acordo com a hipótese, o mesmo volume de gases era necessário para o cálculo. Esses dados posteriormente foram utilizados como comparação para substâncias mais complexas, com mais átomos em sua composição, para finalmente chegar na determinação dos pesos atômicos. Assim, essa tabela foi importante para Cannizzaro implementar em suas aulas um caminho lógico e didático pelo qual seus alunos pudessem compreender a construção do conhecimento sobre a composição de substâncias e a determinação dos pesos atômicos a partir dos pesos moleculares.

Cannizzaro afirma que, ao discutir essa tabela com seus alunos, não importa se as substâncias são simples ou compostas, pois essa distinção não seria necessária nesse momento. Entretanto, dois pontos precisariam ser destacados. O primeiro é a observação de que diferentes formas alotrópicas apresentam diferentes pesos moleculares, como são os casos do par oxigênio/ozônio e dos alótropos do enxofre. É preciso estar atento a essa observação, pois a

<sup>10</sup> Cannizzaro se refere a dados obtidos por Amand Bineau (1812-1856), químico francês que determinou as densidades de um grande número de gases e vapores (WISNIAK, 2021).

depender de qual amostra de substância o aluno estiver analisando, a confusão sobre as densidades de diferentes formas alotrópicas pode conduzir a erro no cálculo dos pesos moleculares. O segundo ponto é a importância de que os alunos compreendam como é feita a determinação dos pesos moleculares a partir de suas densidades no estado gasoso, utilizando o processo elaborado por Dumas.

Tendo os alunos compreendido esses dois pontos, o próximo passo seria a análise da composição da substância. Por exemplo, se a substância não se decompõe mais após a primeira análise, podemos inferir que suas moléculas são compostas inteiramente pelo peso de um único elemento, como são os casos do oxigênio, hidrogênio, cloro, bromo, arsênico e mercúrio. Em contrapartida, se a análise elementar da substância apresenta diversos elementos, se deve determinar as razões constantes entre os pesos dos elementos que a constituem e, em seguida, dividir o peso da molécula em partes proporcionais aos pesos relativos dos componentes. Seguindo essa metodologia, Cannizzaro apresenta outra tabela, com a composição elementar de diversos compostos. A Tabela 3 reproduz os dados apresentados por Cannizzaro: para cada substância, são dados o peso total da molécula – sempre referido ao peso da metade da molécula de hidrogênio – e o peso de cada elemento que compõe aquela molécula.

Tabela 3- Pesos moleculares e composição elementar de diferentes compostos

(Continua)

Nome do corpo	Peso de um volume*	Pesos que compõem um volume**
Hidrogênio	2	2 de hidrogênio
Oxigênio ordinário	32	32 de oxigênio
Oxigênio eletrizado	128	128 de oxigênio
Enxofre abaixo de 1000°	192	192 de enxofre
Enxofre acima de 1000° (?)	64	64 de enxofre
Fósforo	124	124 de fósforo
Cloro	71	71 de cloro
Bromo	160	160 de bromo
Iodo	254	254 de iodo
Azoto <sup>11</sup>	28	28 de azoto
Arsênico	300	300 de arsênico

<sup>11</sup> Em italiano, o elemento químico nitrogênio é, ainda hoje, chamado de *azoto*. Essa palavra também existe em português, embora não seja mais usada. Preferimos usar esse termo arcaico em nossa tradução do *Sunto*, pois mais adiante Cannizzaro utiliza o símbolo Az para o elemento nitrogênio e outros nomes derivados daquele termo, como *azótico* e *azotato*.

Tabela 3- Pesos moleculares e composição elementar de diferentes compostos  
(Conclusão)

Nome do corpo	Peso de um volume*	Pesos que compõem um volume**	
Mercúrio	200	200 de mercúrio	
Ácido clorídrico	36,5	35,5 de cloro	1 de hidrogênio
Ácido bromídrico	81	80 de bromo	1 de hidrogênio
Ácido iodídrico	128	127 de iodo	1 de hidrogênio
Água	18	16 de oxigênio	2 de hidrogênio
Amônia	17	14 de azoto	3 de hidrogênio
Hidrogênio arsenicado	78	75 de arsênico	3 de hidrogênio
Hidrogênio fosforado	35	32 de fósforo	3 de hidrogênio
Calomelano	235,5	35,5 de cloro	200 de mercúrio
Sublimado	271	71 de cloro	200 de mercúrio
Cloreto de arsênico	181,5	106,5 de cloro	75 de arsênico
Protocloreto de fósforo	138,5	106,5 de cloro	32 de fósforo
Percloro de ferro	325	213 de cloro	112 de ferro
Protóxido de azoto	44	16 de oxigênio	28 de azoto
Bióxido de azoto	30	16 de oxigênio	14 de azoto
Óxido de carbono	28	16 de oxigênio	12 de carbono
Ácido carbônico	44	32 de oxigênio	12 de carbono
Etileno	28	4 de hidrogênio	24 de carbono
Propileno	42	6 de hidrogênio	36 de carbono
Ácido acético hidratado	60	4 de hidrogênio	32 de oxigênio
		24 de carbono	
Ácido acético anidro	102	6 de hidrogênio	48 de oxigênio
		48 de carbono	
Álcool	46	6 de hidrogênio	16 de oxigênio
		24 de carbono	
Éter	74	10 de hidrogênio	16 de oxigênio
		48 de carbono	

\*Peso de um volume, i.e., peso da molécula referido ao peso de meia molécula de hidrogênio = 1.

\*\*Pesos que compõem um volume, i.e., pesos que compõem a molécula, todos referidos ao peso de metade da molécula de hidrogênio = 1.

Fonte: Cannizzaro (1858, p. 327).

Observando a Tabela 3, podemos compreender o que Cannizzaro estava tentando mostrar a seus alunos. Por exemplo, o peso molecular do álcool era determinado a partir da densidade de

seu vapor, resultando no valor 46. Considerando a composição percentual obtida a partir da análise elementar, era possível calcular que, em 46 unidades de massa de álcool, 6 eram de hidrogênio, 16 de oxigênio e 24 de carbono.

Como Cannizzaro afirma, todos os números da Tabela 3 poderiam ser comparados entre si, pois todos são determinados em relação a uma mesma unidade. Como talvez seus alunos tivessem alguma dificuldade para entender o significado disso, Cannizzaro recorreu a uma analogia – talvez arriscada, por atribuir um peso “macroscópico” às entidades moleculares: sugeriu que os alunos supusessem que meia molécula de hidrogênio (ou seja, o padrão de peso molecular adotado) pesasse um milionésimo de miligrama.

(...) [R]ecorro a um artifício muito simples, dizendo a eles: ‘Suponha que fosse demonstrado que a meia molécula de hidrogênio pesasse um milionésimo de miligrama; então, todos os números da tabela anterior tornam-se números concretos, expressando em milionésimos de miligrama os pesos concretos das moléculas e de seus componentes. A mesma coisa aconteceria se a unidade comum tivesse qualquer outro valor concreto, e assim os conduzo a ter um conceito muito claro da comparabilidade desses números, qualquer que seja o valor concreto da unidade comum (CANNIZZARO, 1858, p. 328).

Uma estratégia arriscada, que poderia levar os estudantes ou a qualquer pessoa que lesse o *Sunto* a alguns obstáculos epistemológicos. Entretanto, Cannizzaro estava ciente do risco e tratou logo de explicar a limitação da analogia, bem como de justificá-la em nome de um propósito maior:

Uma vez que este artifício tenha cumprido seu propósito, apresso-me a destruí-lo, explicando como não é possível, na realidade, saber o valor concreto desta unidade; mas as ideias claras permanecem na mente dos alunos, qualquer que seja seu grau de conhecimento matemático. Faço um pouco como os engenheiros que destroem os andaimes de madeira que lhes serviram para construir suas pontes, assim que elas podem se sustentar por si mesmas. Mas temo que você diga: ‘Valeu a pena e a perda de tempo e tinta para me contar sobre esse artifício tão vulgar?’ Sou, porém, forçado a lhe dizer que quis fazer uma pausa [para tratar disso] porque me apeguei a este expediente pedagógico, por ter tido tanto sucesso entre os meus alunos; portanto, ousou recomendá-lo a todos aqueles que, como eu, devem ensinar química a jovens não muito acostumados a comparações de quantidades (CANNIZZARO, 1858, p. 328).

Cannizzaro chama a atenção para o uso de um recurso pedagógico que, tendo em vista sua própria experiência que considerou bem-sucedida, ele desejava que outros professores também fizessem uso dele. Nesta passagem, fica claro também que Cannizzaro tem consciência da importância de discutir os limites do uso didático de analogias, bem como de o professor pesar os riscos e benefícios dessa abordagem.

Uma vez que seus estudantes estivessem familiarizados com o significado dos valores dos pesos moleculares, Cannizzaro os instava a descobrir o que estava subjacente àqueles números:

'Comparem', eu digo a eles, 'as várias quantidades do mesmo elemento contidas seja na molécula do corpo livre [*i.e.*, *da substância simples*], seja naquelas de todos os seus diversos compostos, e você não poderá fugir da seguinte lei: *As diferentes quantidades do mesmo elemento contidas em diferentes moléculas são todas múltiplos inteiros de uma mesma quantidade, a qual, estando presente sempre inteira, tem o direito de ser chamada de átomo*' (CANNIZZARO, 1858, p. 328).

Aqui chegamos a um marco importante de suas contribuições para o ensino da química que irá influenciar profundamente o modo de pensar dos químicos da sua época. Através de sua compreensão dos estudos de diversos químicos e cientistas, Cannizzaro faz uma definição magistral para seus alunos compreenderem o até então confuso conceito de átomo. O átomo seria a quantidade mínima de um elemento que pode ser encontrada em qualquer um seu composto; ou seja, em qualquer composto, a quantidade desse elemento é igual a esse mínimo, ou igual a um múltiplo inteiro desse valor.

A Tabela 4 apresenta um exemplo dado por Cannizzaro para deixar clara essa ideia. Ele mostrou a composição de hidrogênio em cada molécula vista na Tabela 3.

Tabela 4- Quantidade de hidrogênio por molécula

<b>Moléculas de compostos que contêm hidrogênio</b>	<b>Quantidade de hidrogênio em cada molécula</b>	
Uma molécula de hidrogênio livre	contém 2 de hidrogênio	= 2 x 1
Uma molécula de ácido clorídrico	contém 1 de hidrogênio	= 1 x 1
Uma molécula de ácido bromídrico	contém 1 de hidrogênio	= 1 x 1
Uma molécula de ácido iodídrico	contém 1 de hidrogênio	= 1 x 1
Uma molécula de ácido cianídrico	contém 1 de hidrogênio	= 1 x 1
Uma molécula de água	contém 2 de hidrogênio	= 2 x 1
Uma molécula de hidrogênio sulfurado	contém 2 de hidrogênio	= 2 x 1
Uma molécula de ácido fórmico	contém 2 de hidrogênio	= 2 x 1
Uma molécula de amônia	contém 3 de hidrogênio	= 3 x 1
Uma molécula de hidrogênio fosforado	contém 3 de hidrogênio	= 3 x 1
Uma molécula de ácido acético	contém 4 de hidrogênio	= 4 x 1
Uma molécula de etileno	contém 4 de hidrogênio	= 4 x 1
Uma molécula de álcool	contém 6 de hidrogênio	= 6 x 1
Uma molécula de éter	contém 10 de hidrogênio	= 10 x 1

Fonte: Adaptado de Cannizzaro (1858, p. 329).

Essa tabela mostra os vários pesos de hidrogênio contidos nas diferentes moléculas listadas. Cannizzaro afirma que todos os pesos são múltiplos inteiros do peso de hidrogênio contido na molécula de ácido clorídrico, isto é, múltiplos inteiros do valor 1 – o que justifica que esse peso de hidrogênio tenha sido escolhido como padrão em comum para os pesos moleculares e pesos atômicos. Além disso, Cannizzaro destaca que “O átomo de hidrogênio está contido duas vezes na molécula de hidrogênio livre” (CANNIZZARO, 1858, p. 329). Assim, é possível notar que ele, como professor, está construindo a ideia de átomo através dos dados empíricos de pesos moleculares e atômicos obtidos a partir das densidades de vapor.

Em geral, o leitor atual é apresentado primeiro ao conceito de massas atômicas e então aprende a obter as massas moleculares somando as massas atômicas dos elementos que constituem o composto. Nesta quinta lição, Cannizzaro está descrevendo aos estudantes o caminho que ele próprio seguiu para construir um conhecimento associado ao mundo submicroscópico a partir de dados macroscópicos obtidos no laboratório, ou seja, a partir de entidades concretas, diretamente observáveis.

Procedimentos análogos ao feito para o hidrogênio permitem calcular os pesos atômicos de outros elementos químicos. Cannizzaro exemplifica isso para o oxigênio e para o cloro, como pode ser visto nas Tabelas 5 e 6, respectivamente.

Tabela 5- Quantidade de oxigênio por molécula

<b>Moléculas de compostos que contêm oxigênio</b>	<b>Quantidade de oxigênio em cada molécula</b>	
Uma molécula de oxigênio livre	contém 32 de oxigênio	= 2 x 16
Uma molécula de ozônio <sup>12</sup>	contém 128 de oxigênio	= 8 x 16
Uma molécula de água	contém 16 de oxigênio	= 1 x 16
Uma molécula de éter	contém 16 de oxigênio	= 1 x 16
Uma molécula de ácido acético	contém 32 de oxigênio	= 2 x 16
etc.		

Fonte: Cannizzaro (1858, p. 329).

<sup>12</sup> Observa-se que o valor do peso molecular do ozônio obtido por Cannizzaro (128) é diferente do valor aceito atualmente (48), que corresponde à fórmula O<sub>3</sub>. Ainda assim, isso não prejudicou a determinação do peso atômico do oxigênio por Cannizzaro, pois o resultado seria o mesmo utilizando qualquer um desses dois valores.

Tabela 6- Quantidade de cloro por molécula

<b>Moléculas de compostos que contêm cloro</b>	<b>Quantidade de cloro em cada molécula</b>	
Uma molécula de cloro livre	contém 71 de cloro	= 2 x 35,5
Uma molécula de ácido clorídrico	contém 35,5 de cloro	= 1 x 35,5
Uma molécula de sublimado corrosivo	contém 71 de cloro	= 2 x 35,5
Uma molécula de cloreto de arsênico	contém 106,5 de cloro	= 3 x 35,5
Uma molécula de cloreto de estanho	contém 142 de cloro	= 4 x 35,5
etc.		

Fonte: Cannizzaro (1858, p. 330).

A repetição do método para mais dois elementos se constitui em uma estratégia didática de Cannizzaro para deixar clara qual é a ideia. Os dados da Tabela 5 permitem observar que a massa de oxigênio contida na massa molecular de seus diferentes compostos é sempre um múltiplo inteiro de 16 – que seria então o peso atômico do oxigênio. Da Tabela 6, se observa que a massa de cloro existente na massa molecular de seus compostos é sempre um múltiplo de 35,5 – levando à conclusão que este é seu peso atômico. Daí, Cannizzaro afirma que, para saber o peso atômico de cada elemento, é necessário primeiro encontrar o peso de todas ou da maior parte das moléculas das quais esse elemento faz parte. Embora possa ser impossível determinar os pesos moleculares de “todos” os compostos de um dado elemento, a natureza do método permite entender o motivo dessa advertência feita por Cannizzaro. Quanto menor o número de compostos analisados, maior é o risco de que todos contenham, por exemplo, um número par de átomos do elemento em questão – o que resultaria em um valor para a massa atômica que seria, de fato, o dobro do valor real. Em seguida, Cannizzaro reafirma o significado de sua proposta, generalizando:

Se a alguém parecer muito hipotético este método de encontrar os pesos das moléculas, que compare a composição de volumes iguais dos corpos no estado aeriforme nas mesmas condições. Ele não poderá fugir da seguinte lei: *as várias quantidades do mesmo elemento contidas em volumes iguais, seja do corpo livre ou de seus compostos, são todas múltiplos inteiros de uma mesma quantidade.* (...) Uma vez que todas as reações químicas ocorrem ou entre volumes iguais, ou entre múltiplos inteiros deles, é possível expressar todas as reações químicas por meio desses mesmos valores numéricos e de coeficientes inteiros (CANNIZZARO, 1858, p. 330).

Neste trecho, Cannizzaro expressa a necessidade de fixar um volume para as substâncias compostas de um dado elemento a serem analisadas, para que seja possível comparar as massas do elemento em questão em cada uma delas. Compreende-se essa necessidade recorrendo à hipótese de Avogadro-Ampère, pois fixar um volume para comparação equivale a fixar um mesmo número



de moléculas para cada uma das substâncias analisadas. Cannizzaro demonstra ainda sua preocupação didática ao afirmar que prefere substituir o termo *volume* pelo termo *molécula*. Segundo ele, isso seria uma vantagem para o ensino, pois, quando a densidade de vapor de uma substância não pode ser determinada, se pode utilizar outros métodos para a determinação dos pesos das moléculas. Ou seja, se determinada substância não puder ser transformada em vapor, seu peso molecular pode ser obtido pela lei de Dulong-Petit, por exemplo, que não depende da medida de volume de vapor (CANNIZZARO, 1858, p. 330).

Cannizzaro também aponta que seu método permite a determinação de pesos atômicos até mesmo em casos em que não é possível determinar a massa molecular da respectiva substância simples – como era o caso do carbono. Nesse exemplo, Cannizzaro mostra que um grande número de compostos de carbono é volátil, permitindo que seu método seja facilmente aplicado. A comparação entre os conteúdos de carbono em seus pesos moleculares resulta sempre em múltiplos inteiros de 12, indicando que esse é o peso atômico do carbono. Entretanto, como não é possível determinar a densidade de vapor do “carbono livre” (ou seja, do carbono elementar) não se pode determinar o peso molecular dessa substância simples. A Tabela 7 contém os dados utilizados no *Sunto* para ilustrar essa questão.

Tabela 7- Determinação do peso atômico do carbono

<b>Nomes dos compostos de carbono</b>	<b>Pesos das moléculas em referência ao átomo de hidrogênio</b>	<b>Pesos dos componentes das moléculas em referência ao peso do átomo de hidrogênio tomado como unidade</b>	<b>Fórmulas, considerando H = 1; C = 12; O = 16; S = 32</b>
Óxido de carbono	28	12 Carbono 16 Oxigênio	CO
Ácido carbônico	44	12 Carbono 32 Oxigênio	CO <sup>2</sup>
Sulfeto de carbono	76	12 Carbono 64 Enxofre	CS <sup>2</sup>
Gás dos pântanos	16	12 Carbono 4 Hidrogênio	CH <sup>4</sup>
Etileno	28	24 Carbono 4 Hidrogênio	C <sup>2</sup> H <sup>4</sup>
Propileno	42	36 Carbono 6 Hidrogênio	C <sup>3</sup> H <sup>6</sup>
Éter	74	48 Carbono 10 Hidrogênio 16 Oxigênio	C <sup>4</sup> H <sup>10</sup> O

Fonte: Cannizzaro (1858, p. 332).

Essa tabela mostra dois pontos importantes sobre o que Cannizzaro chama de “lei dos átomos”. A primeira é já mencionada possibilidade de se determinar o peso atômico do carbono mesmo sem conhecer o peso molecular de sua substância simples. O segundo ponto é o fato de a

determinação dos pesos atômicos permitir escrever as fórmulas químicas dos compostos, como se vê na última coluna da Tabela 7.

A lei acima enunciada<sup>13</sup>, por mim chamada de *lei dos átomos*, contém em si as leis das proporções múltiplas<sup>14</sup> e das relações simples entre os volumes<sup>15</sup>; o que demonstro amplamente em minha aula. Depois disso, consigo facilmente explicar como, expressando por símbolos os diferentes pesos atômicos dos vários elementos, é possível expressar por meio de *fórmulas* a composição tanto de suas moléculas [*i.e., das substâncias simples*] quanto as de seus compostos; e faço uma pausa para fazer meus alunos se familiarizarem com a tradução de volume gasoso para molécula, o primeiro expressando diretamente o fato e a segunda interpretando-o. *Acima de tudo, estudo para bem implantar em suas mentes a diferença entre molécula e átomo* (CANNIZZARO, 1858, p. 331, grifos nossos).

Nesse trecho, Cannizzaro destaca que o estudo da lei dos átomos tinha entre seus propósitos fundamentais levar seus alunos a construírem o conhecimento de que átomos e moléculas são distintos. Essa ideia é reforçada pela escrita das fórmulas das moléculas em termos do número de átomos de cada elemento químico que compõe a substância.

Na sequência, Cannizzaro se propõe a discutir se é melhor expressar a composição das moléculas dos compostos em função das moléculas de seus componentes, ou se é melhor expressar a composição das moléculas tanto das substâncias simples quanto das compostas em termos de número inteiros que têm por significado a quantidade de átomos em cada molécula. Como exemplo, o autor apresenta dois modos de expressar a composição do ácido clorídrico. A primeira é escrever uma fórmula na qual se representa que uma molécula de ácido clorídrico contém o peso da metade de uma molécula de hidrogênio e a metade do peso da molécula de cloro. A segunda é uma fórmula na qual a molécula de ácido clorídrico contém um átomo de hidrogênio e um de cloro, sendo que as moléculas destas duas substâncias simples são formadas por dois átomos de seus respectivos elementos. A argumentação de Cannizzaro se volta então para demonstrar aos aprendizes que a segunda opção é mais simples e mais clara que a primeira.

---

<sup>13</sup> Vide citação anterior.

<sup>14</sup> Em linguagem atual, a chamada lei de Dalton das Proporções Múltiplas pode ser enunciada da seguinte forma: existe uma razão de números inteiros e pequenos entre as diferentes massas de uma dada substância S1 que, separadamente, reagem com a mesma massa de outra substância S2, formando produtos diferentes em cada um dos casos.

<sup>15</sup> Ou seja, as leis volumétricas de Gay-Lussac: medidos nas mesmas temperatura e pressão, os volumes de duas substâncias gasosas que reagem entre si para originar um determinado produto guardam entre si uma razão de números inteiros e pequenos; se o produto for gasoso, seu volume também guarda uma razão de números inteiros e pequenos com os volumes dos gases reagentes.

Cannizzaro então apresenta outra tabela para comparação, reproduzida aqui como Tabela 8. Nela, Cannizzaro escreve fórmulas para algumas substâncias simples e compostas utilizando dois sistemas distintos de representação. Em um deles (segunda coluna), as letras (representadas por caracteres góticos no original, e assim mantidas aqui) simbolizam *moléculas* de um dado elemento. No outro sistema (terceira coluna), as letras representam *átomos* dos elementos.

Tabela 8- Comparação entre fórmulas de substâncias simples e compostas escritas com dois diferentes sistemas de representação

Átomos e moléculas	Símbolos das moléculas dos corpos simples e fórmulas feitas com esses símbolos	Símbolos dos átomos dos corpos simples e fórmulas das moléculas feitas com esses símbolos	Números expressando seus pesos
Átomo de hidrogênio	$\mathfrak{H}\frac{1}{2}$	H	1
Molécula de hidrogênio	$\mathfrak{H}$	H <sup>2</sup>	2
Átomo de oxigênio	$\mathfrak{O}\frac{1}{2} = \mathfrak{O}z\frac{1}{8}$	O	16
Molécula de oxigênio ordinário	$\mathfrak{O}$	O <sup>2</sup>	32
Molécula de oxigênio eletrizado (ozônio)	$\mathfrak{O}z$	O <sup>8</sup>	128
Átomo de enxofre	$\mathfrak{S}\frac{1}{2} = \mathfrak{S}a\frac{1}{6}$	S	32
Molécula de enxofre acima de 1000° (Bineau)	$\mathfrak{S}$	S <sub>2</sub>	64
Molécula de enxofre abaixo de 1000°	$\mathfrak{S}a$	S <sub>6</sub>	192
Molécula de água	$\mathfrak{H}\mathfrak{O}\frac{1}{2} = \mathfrak{H}\mathfrak{O}z\frac{1}{8}$	H <sub>2</sub> O	18
Molécula de hidrogênio sulfurado	$\mathfrak{H}\mathfrak{S}\frac{1}{2} = \mathfrak{H}\mathfrak{S}a\frac{1}{6}$	H <sub>2</sub> S	34

Fonte: Cannizzaro (1858, p. 334).

Segundo Cannizzaro, os exemplos da tabela mostram que a escrita das fórmulas das moléculas compostas utilizando símbolos que representam as moléculas das substâncias simples – representação que ele atribui a Dumas – gera diversos inconvenientes. Um deles é a necessidade de usar coeficientes fracionários nas fórmulas, em vez de apenas coeficientes inteiros. Além disso, nem sempre é possível determinar os pesos moleculares das substâncias simples. Outro inconveniente se deve à existência de elementos que apresentam mais de uma variedade alotrópica – como ocorre com o oxigênio e com o enxofre. Em casos como esses, o peso molecular da substância simples pode se referir a qualquer um dos alótropos, possibilitando a atribuição de tantos símbolos para esse peso quantos são os alótropos do elemento em questão. Um dos exemplos mostrados na Tabela 8 é o oxigênio: a fórmula de seus compostos poderia ser escrita tanto em função do peso molecular do oxigênio comum quanto do ozônio. Todos esses problemas seriam superados utilizando-se as fórmulas que exprimem os números de átomos nas moléculas.

Em suma, é fácil acostumar os alunos a considerarem os pesos dos átomos representados por um volume inteiro ou por uma fração de um volume, conforme o átomo seja igual à molécula inteira ou a uma fração dela. Neste sistema de fórmulas, aquelas que representam os pesos e a composição das moléculas, sejam de corpos simples ou de compostos, representam os pesos e a composição de volumes gasosos iguais nas mesmas condições. O átomo de cada corpo simples é representado por aquela sua quantidade que entra constantemente inteira em volumes iguais ou do corpo livre ou de seus compostos; essa quantidade pode ser ou toda aquela contida em um volume do corpo livre, ou um submúltiplo inteiro dessa quantidade (CANNIZZARO, 1858, p. 335).

Cannizzaro assim finaliza a quinta lição, chamando a atenção para o fato de ser mais simples trabalhar com as fórmulas que representam os átomos presentes nas moléculas, desde que fosse compreendida a relação entre os símbolos dos átomos e os pesos dos volumes gasosos medidos experimentalmente.

### 3.2.6 - *Sesta lezione*

A sexta lição se inicia após os fundamentos da teoria atômica terem sido estabelecidos na lição anterior. Cannizzaro então se propõe a examinar a constituição das moléculas de cloretos, brometos e iodetos que são, em sua maioria, voláteis. Isso permite que suas densidades de vapor e, portanto, também seus pesos moleculares, sejam facilmente determinados. Em função disso, os pesos atômicos dos halogênios eram conhecidos: para  $H = 1$ ,  $Cl = 35,5$ ,  $Br = 80$  e  $I = 127$ , e correspondem à metade do peso das moléculas das respectivas substâncias simples. Com essa

informação, era possível determinar o número de átomos de halogênios presentes em nas moléculas de seus compostos. O que era necessário investigar, então, era o número de átomos dos outros elementos que se combinam com os halogênios nessas moléculas. Dito de outra forma: era preciso determinar se eram necessários 1, 2, 3 ou  $n$  átomos de outro elemento para se combinar com um átomo de halogênio. Para resolver essa questão era necessário comparar as composições de todas as moléculas que contêm o mesmo elemento e, com esses dados, encontrar o peso desse elemento que entra como valor constante (ou como um múltiplo inteiro desse valor) na composição da molécula com o halogênio.

Um possível obstáculo a essa determinação era o fato de nem sempre ser possível determinar a densidade de vapor dos compostos (por terem ponto de ebulição muito alto, ou por se decomporem antes de vaporizar, por exemplo). Por esse motivo, Cannizzaro argumenta ser necessário conhecer outros critérios para obter pesos moleculares e atômicos: “O que vou expor na sequência serve para ensinar a meus alunos o método de empregar esses outros critérios para verificar ou determinar os pesos atômicos e a composição das moléculas” (CANNIZZARO, 1858, p.336).

Em seguida, Cannizzaro apresenta uma tabela com dados de compostos de diversos elementos com cloro (Tabela 9). A partir desses dados, Cannizzaro mostra como seria possível determinar o peso atômico dos outros elementos, tomando como exemplo o mercúrio.

Tabela 9- Composição química de diversos compostos de cloro

<b>Nomes dos cloretos</b>	<b>Pesos de volumes iguais no estado gasoso*</b>	<b>Composição de volumes iguais no estado gasoso**</b>		<b>Fórmulas que expressam a composição das moléculas***</b>
Cloro livre	71	71 de cloro		Cl <sup>2</sup>
Ácido clorídrico	36,5	35,5 de cloro	1 de hidrogênio	HCl
Protocloreto de mercúrio ou calomelano	235,5	35,5 de cloro	200 de mercúrio	HgCl
Deutocloreto de mercúrio ou sublimado corrosivo	271	71 de cloro	200 de mercúrio	HgCl <sup>2</sup>
Cloreto de etila	64,5	35,5 de cloro	5 de hidrogênio 24 de carbono	C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> Cl
Cloreto de acetila	78,5	35,5 de cloro	3 de hidrogênio 24 de carbono 16 de oxigênio	C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> OCl
Cloreto de etileno	99	71 de cloro	4 de hidrogênio 24 de carbono	C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> Cl <sup>2</sup>
Cloreto de arsênico	181,5	106,5 de cloro	75 de arsênico	AsCl <sup>3</sup>
Protocloreto de fósforo	138,5	106,5 de cloro	32 de fósforo	PhCl <sup>3</sup>
Cloreto de boro	117,5	106,5 de cloro	11 de boro	BoCl <sup>3</sup>
Deutocloreto de estanho	259,6	142 de cloro	117,6 de estanho	SnCl <sup>4</sup>
Deutocloreto de titânio	198	142 de cloro	56 de titânio	TiCl <sup>4</sup>
Cloreto de silício	170	142 de cloro	28 de silício	SiCl <sup>4</sup>
Cloreto de zircônio	231	142 de cloro	89 de zircônio	ZrCl <sup>4</sup>
Cloreto de alumínio	267	213 de cloro	54 de alumínio	Al <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup>
Percloroeto de ferro	325	213 de cloro	112 de ferro	Fe <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup>
Sesquicloreto de cromo	319	213 de cloro	106 de cromo	Cr <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup>

\*Pesos de volumes iguais no estado gasoso, nas mesmas condições, referidos ao peso de ½ volume de hidrogênio = 1; ou seja; peso das moléculas referidas ao peso do átomo de hidrogênio = 1.

\*\*Composição de volumes iguais no estado gasoso, nas mesmas condições, ou seja, composição das moléculas, sendo todos os pesos dos componentes referidos ao peso do átomo de hidrogênio tomado como unidade, ou seja, referidos à unidade comum adotada para os pesos de átomos e moléculas.

\*\*\*Fórmulas que expressam a composição das moléculas, ou seja, de volumes iguais no estado gasoso nas mesmas condições.

Fonte: Cannizzaro (1858, p. 337).

Na época de Cannizzaro, havia dúvidas sobre as proporções em que alguns elementos se combinavam, o que gerava incerteza sobre seus pesos atômicos. O mercúrio era um desses elementos: alguns químicos consideravam que seu peso atômico seria 100, outros entendiam que seria 200. Cannizzaro então recorreu a sua lei dos átomos para resolver essa questão, analisando a composição de algumas moléculas que contêm mercúrio. Considerou dois compostos que constam da Tabela 9, o protocloreto de mercúrio (calomelano) e o deutocloreto de mercúrio (sublimado corrosivo).

O protocloreto possui um peso molecular de 235,5, dos quais 35,5 correspondem ao cloro, ou seja, um átomo de cloro na molécula; os restantes 200 são devidos ao mercúrio. O deutocloreto, por sua vez, tem peso molecular igual a 271, sendo 71 correspondentes ao cloro – o dobro do contido na molécula de protocloreto; assim, aqui há dois átomos de cloro na molécula. Mais uma vez, o mercúrio contribui com 200 unidades para o peso molecular. A análise desses dois compostos aponta para o valor de 200 como sendo o peso atômico do mercúrio, levando Cannizzaro a representar a fórmula do protocloreto como  $\text{HgCl}$  e a do deutocloreto como  $\text{HgCl}^2$ . Essas conclusões são baseadas na hipótese de Avogadro-Ampère:

Tendo sido determinada a densidade de vapor dos dois cloretos, tendo-se observado que volumes iguais deles contêm a mesma quantidade de mercúrio, e que a quantidade de cloro contida em um volume do vapor de calomelano é igual à contida no mesmo volume de gás ácido clorídrico nas mesmas condições, enquanto a quantidade de cloro contida em um volume de sublimado corrosivo é o dobro da contida em um volume igual de calomelano ou de gás ácido clorídrico, a composição molecular relativa dos dois cloretos não pode mais ser posta em dúvida (CANNIZZARO, 1858, p. 338).

Portanto, observando que a mesma quantidade de mercúrio se combinava com um ou com dois átomos de cloro, parece provável que o peso atômico do mercúrio seria mesmo 200. Cannizzaro afirma que as fórmulas dos compostos orgânicos de mercúrio então conhecidos eram escritas sempre como se o mercúrio estivesse presente com dois átomos por molécula. Assim, o elemento aparecia na fórmula como  $\text{Hg}^2$ , correspondendo ao peso relativo de 200, e os químicos então atribuíam ao mercúrio o peso atômico 100. Entretanto, Cannizzaro afirma que nenhum composto contendo mercúrio fora encontrado até aquele momento cujas moléculas contivessem uma quantidade desse elemento menor do que 200, que seria, portanto, seu peso atômico de fato. Para confirmar isso, Cannizzaro busca evidências em outros fenômenos. Nota-se a preocupação

do autor em construir uma argumentação robusta, afastando possíveis dúvidas de seus alunos ao evidenciar um sistema consistente.

Para compreender melhor por que a questão do peso atômico do mercúrio era problemática, podemos recorrer a conceitos desenvolvidos posteriormente. No momento em que Cannizzaro estava escrevendo, não existia o conceito de número de oxidação, que pode ser variável para certos elementos químicos. Atualmente, sabe-se que o mercúrio pode apresentar os números de oxidação +1 e + 2, e, portanto, fazer combinações em proporções diferentes com um mesmo elemento químico. Cannizzaro de forma bem clara procura mostrar, com o conhecimento químico da época, que era possível deduzir o peso atômico do mercúrio através de análises de seus compostos.

Cannizzaro então recorreu à lei do calor específico dos elementos químicos proposta por Dulong e Petit, que permitia a determinação de pesos atômicos. Conforme observado por Dulong e Petit, o produto do calor específico de uma substância simples por seu peso atômico tende a um valor constante entre 6 e 7 (considerando o peso atômico referido ao átomo de hidrogênio = 1)<sup>16</sup>. Para efeito de comparação, Cannizzaro tabelou os dados de pesos atômicos e calores específicos do mercúrio, bromo e iodo (Tabela 10). Assim, observou que o mercúrio obedece à lei de Dulong e Petit se seu peso atômico for 200.

Tabela 10- Pesos atômicos, calores específicos e seus produtos para bromo, iodo e mercúrio

<b>Nome dos corpos</b>	<b>Pesos atômicos</b>	<b>Calores específicos*</b>	<b>Produtos dos calores específicos pelos pesos atômicos**</b>
Bromo sólido	80	0,08432	6,74560
Iodo	127	0,05412	6,87324
Mercúrio sólido	200	0,03241	6,48200

\*Calores específicos, ou seja, calores requeridos para aquecer a unidade de peso em 1°.

\*\*Produtos dos calores específicos pelos pesos atômicos, ou seja, calores requeridos para aquecer os átomos em 1°.

Fonte: Cannizzaro (1858, p. 339).

Pode-se observar que os produtos calculados para as três substâncias – que Cannizzaro chama de “capacidade calorífica dos átomos”, pois se referem a quantidades de calor absorvidas por unidades atômicas – são valores muito próximos, conforme a lei de Dulong e Petit. Cannizzaro

<sup>16</sup> Na Tabela 1, reproduzimos os dados obtidos por Dulong e Petit, que utilizaram os pesos atômicos referidos ao O = 1. Cannizzaro utilizou como padrão H = 1, por isso o valor constante referente à capacidade calorífica atômica situa-se acima de 6.



então afirma que outras evidências podem ser obtidas comparando-se os calores específicos dos vários compostos de mercúrio.

Nesse ponto, Cannizzaro faz referência aos trabalhos de A. C. Woestyn e de Charles Garnier.<sup>17</sup> Em 1848, Woestyn publicou uma “nota sobre os calores específicos”, na qual afirma que:

As determinações que foram feitas relativamente aos calores específicos de um grande número de corpos nos permitiram demonstrar que (...) podemos enunciar a seguinte lei: “A quantidade de calor necessária para aumentar em 1 grau a temperatura do peso atômico de um corpo composto é igual à soma das quantidades de calor necessárias para aumentar em 1 grau a temperatura dos átomos e frações de átomos que compõem o átomo composto<sup>18</sup>” (WOESTYN, 1848, p. 296).

Garnier, por sua vez, havia afirmado, em uma comunicação à Academia de Ciências da França em 1852, que “nos corpos compostos binários, os átomos elementares retêm, no grupo resultante da combinação, a mesma capacidade de calor que antes da sua combinação” (GARNIER, 1852, p. 283).

Assim, Cannizzaro conclui que, como a capacidade calorífica dos átomos “é quase igual para os vários corpos simples, então a molécula requer, para aquecer de 1°, quantidades de calor proporcionais ao número de átomos que elas contêm.” Tais enunciados podem ser chamados de “lei dos calores específicos dos corpos compostos”. Em outras palavras, se um átomo de bromo ou de iodo requer a mesma quantidade de calor que o mercúrio para ter sua temperatura elevada em 1 grau, a capacidade calorífica das moléculas de brometo ou iodeto de mercúrio, por exemplo, será proporcional a quantos átomos aquela molécula possui. Para explicar esse raciocínio, Cannizzaro apresenta outro conjunto de dados, com os quais procura demonstrar que sua hipótese sobre a massa atômica do mercúrio ( $Hg = 200$ ) e sobre o número de átomos em seus haletos está correta (Tabela 11).

---

<sup>17</sup> Há poucas informações disponíveis na literatura sobre esses dois autores, e não conseguimos obter suas datas de nascimento e morte. Em sua publicação de 1848 nos *Annales de Chimie et de Physique*, Woestyn é identificado apenas como “aluno da Escola Normal”.

<sup>18</sup> A ideia de “átomo composto” se aproxima do conceito de “molécula”.

Tabela 11- Comparação dos calores específicos atômicos para diferentes haletos de mercúrio, considerando Hg = 200

<b>Fórmula dos compostos de mercúrio</b>	<b>Peso de suas moléculas = p</b>	<b>Calores específicos por unidade de peso = c</b>	<b>Calores específicos das moléculas = p x c</b>	<b>Números de átomos nas moléculas = n</b>	<b>Calores específicos de cada átomo = p x c</b>
HgCl	235,5	0,05205	12,257745	2	6,128872
HgI	327	0,03949	12,91323	2	6,45661
HgCl <sup>2</sup>	271	0,06889	18,66919	3	6,22306
HgI <sup>2</sup>	454	0,04197	19,05438	3	6,35146

Fonte: Cannizzaro (1858, p. 339).

Utilizando quatro compostos de mercúrio, Cannizzaro apresenta seus pesos atômicos ( $p$ ) e seus respectivos calores específicos por unidade de peso ( $c$ ). Ao calcular os calores específicos das moléculas ( $p \times c$ ), são obtidos valores diversos, diferentes do que ocorre quando se trata de substâncias simples, para as quais há convergência para um valor constante dado pela lei de Dulong e Petit. Considerando, porém, o número de átomos na molécula ( $n$ ), é possível calcular o calor específico médio para os átomos – sendo que, como Cannizzaro havia mencionado, mesmo os átomos sendo diferentes, eles apresentavam aproximadamente o mesmo valor para seus calores específicos. Por exemplo, no caso do HgCl<sup>2</sup>, seu peso molecular era de 271, o calor específico era de 0,06889 e a quantidade de átomos contidos na molécula seria, segundo Cannizzaro, três. O produto de  $p \times c$  dividido pelo número de átomos ( $n$ ) resulta no valor de 6,22306. Valores semelhantes, pouco superiores a 6, são obtidos para os demais compostos listados por Cannizzaro. Como se pode observar, são valores semelhantes às capacidades caloríficas atômicas determinadas para as substâncias simples (Tabela 10).

Esses valores aproximados indicam que a quantidade de átomos que Cannizzaro acreditava que cada uma daquelas moléculas continha estava realmente correta, pois, se houvesse um átomo a mais ou a menos, o cálculo do calor específico para os átomos daria valores discrepantes. Ao mesmo tempo, era reforçada a hipótese de que o peso atômico do mercúrio era mesmo 200 e não menos.

Pode-se entender essa implicação admitindo que o mercúrio elementar poderia formar “moléculas” de Hg<sup>2</sup>, e que o protocloreto de mercúrio (calomelano) teria a fórmula Hg<sup>2</sup>Cl e não HgCl. Utilizando os mesmos valores de Cannizzaro para o peso atômico da molécula de

calomelano multiplicado por seu calor específico, teremos,  $p = 235,5$ ,  $c = 0,05205$ , e, portanto,  $p \times c = 12,257745$ . Dividindo-se então esse valor pelo número de átomos existentes na suposta molécula de  $\text{Hg}^2\text{Cl}$ , ou seja,  $n = 3$ , o valor da relação  $\frac{p \times c}{n}$  será igual a 4,085925. Como se pode ver, esse valor é muito discrepante dos demais valores calculados para as capacidades caloríficas atômicas, que se situavam em torno de 6,1 ~ 6,45. Isso constituía uma evidência contrária à hipótese de que a molécula de calomelano contém 2 átomos de mercúrio e 1 de cloro; e, portanto, o peso atômico do mercúrio não poderia ser 100. Cannizzaro então afirma que:

Um volume de vapor, seja de protocloreto ou de protoiodeto, seja de deutocloreto ou de deutoiodeto, contém igual volume de vapor de mercúrio; de modo que cada molécula desses compostos contém uma molécula inteira [átomo] de mercúrio, a qual, entrando sempre inteira em todas as moléculas, é o átomo desse corpo. (...) Parece-me, então, que posso sustentar que o que entra nas ações químicas é a meia molécula de hidrogênio e a molécula inteira [átomo] de mercúrio; ambas as quantidades são indivisíveis, pelo menos *na esfera das ações químicas atualmente conhecidas* (CANNIZZARO, 1858, p. 340, itálico no original).

Aqui temos outro marco importante. Cannizzaro chega a uma solução para o problema do mercúrio, objeto de discussão para o qual não havia consenso em sua época, por meio de sua lei dos átomos. Entretanto, ele reconhece o caráter provisório da ciência que ele está fazendo ao admitir que suas considerações sobre o átomo de mercúrio e seu peso são válidas para as “ações químicas atualmente conhecidas” – deixando em aberto a possibilidade de que o surgimento de novos compostos e novas evidências conduzam à conclusão de que os supostos átomos de mercúrio de peso 200 seriam, de fato, agregados de átomos de mercúrio com peso inferior.

Cannizzaro então chama a atenção para uma comparação entre as fórmulas do protocloreto de mercúrio e do ácido clorídrico. Reafirmando sua preferência pelas chamadas “fórmulas atômicas”, Cannizzaro apresenta outra tabela (Tabela 12), mais uma vez comparando dois tipos de fórmulas. Assim como na Tabela 8, os símbolos originais foram aqui preservados.

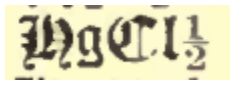
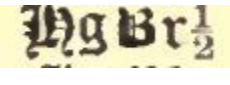
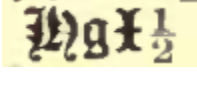
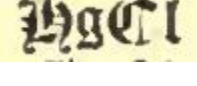
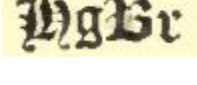
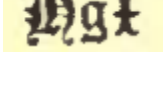
Tabela 12- Comparação entre fórmulas de substâncias simples e compostas escritas com dois diferentes sistemas de representação

(Continua)

	Símbolos das moléculas dos corpos simples e fórmulas de seus compostos feitas com esses símbolos*	Símbolos dos átomos dos corpos simples e fórmulas dos compostos formadas com esses símbolos	Número expressando os pesos correspondentes
Átomo de hidrogênio	$\text{H}\frac{1}{2}$	H	1
Molécula de hidrogênio	$\text{H}$	$\text{H}^2$	2
Átomo de cloro	$\text{Cl}\frac{1}{2}$	Cl	35,5
Molécula de cloro	$\text{Cl}$	$\text{Cl}^2$	71
Átomos de bromo	$\text{Br}\frac{1}{2}$	Br	80
Molécula de bromo	$\text{Br}$	$\text{Br}^2$	160
Átomo de iodo	$\text{I}\frac{1}{2}$	I	127
Molécula de iodo	$\text{I}$	$\text{I}^2$	254
Átomo de mercúrio	$\text{Hg}$	Hg	200
Molécula de mercúrio	$\text{Hg}$	Hg	200
Molécula de ácido clorídrico	$\text{H}\frac{1}{2}\text{Cl}\frac{1}{2}$	HCl	36,5
Molécula de ácido bromídrico	$\text{H}\frac{1}{2}\text{Br}\frac{1}{2}$	HBr	81
Molécula de ácido iodídrico	$\text{H}\frac{1}{2}\text{I}\frac{1}{2}$	HI	128

Tabela 12 - Comparação entre fórmulas de substâncias simples e compostas escritas com dois diferentes sistemas de representação

(Conclusão)

	Símbolos das moléculas dos corpos simples e fórmulas de seus compostos feitas com esses símbolos*	Símbolos dos átomos dos corpos simples e fórmulas dos compostos formadas com esses símbolos	Número expressando os pesos correspondentes
Molécula de protocloreto de mercúrio		HgCl	235,5
Molécula de protobrometo de mercúrio		HgBr	280
Molécula de protoiodeto de mercúrio		HgI	327
Molécula de deutocloreto de mercúrio		HgCl <sup>2</sup>	271
Molécula de deutobrometo de mercúrio		HgBr <sup>2</sup>	360
Molécula de deutoiodeto de mercúrio		HgI	454

\*Símbolos das moléculas dos corpos simples e fórmulas de seus compostos feitas com esses símbolos, ou seja, símbolos e fórmulas representando os pesos de iguais volumes no estado gasoso.

Fonte: Cannizzaro (1858, p. 341).

Aqui novamente observamos dois tipos de representação das fórmulas das substâncias. Na segunda coluna da Tabela 12, o símbolo do elemento, expresso em caracteres góticos, representa o peso de uma molécula de sua substância simples. Por exemplo, o átomo de hidrogênio (primeira linha da Tabela 12) é representado pela metade da quantidade de átomos de hidrogênio presente na molécula de hidrogênio, ou seja, a molécula de hidrogênio seria uma unidade e um átomo de hidrogênio seria metade disso. Cannizzaro destaca a superioridade das “fórmulas atômicas” (terceira coluna da Tabela 12), pois elas permitem observar a similaridade na composição do protocloreto de mercúrio e do ácido clorídrico em termos do número de átomos que constituem as

moléculas de cada uma dessas substâncias: em ambos os casos, há dois átomos por molécula. Nas fórmulas escritas segundo o critério da segunda coluna da Tabela 12, essa semelhança não aparece. Cannizzaro também argumenta que o uso das “fórmulas atômicas” não geraria dificuldade em relacionar os números de átomos com os volumes gasosos das substâncias simples que se combinam para formar os compostos: bastaria lembrar que os átomos de hidrogênio, cloro, bromo e iodo são representados pelo peso de metade do volume dos respectivos gases, enquanto o mercúrio seria representado pelo peso de um volume inteiro.

Em seguida, Cannizzaro expõe como calcular o peso atômico do cobre e determinar as fórmulas de dois compostos de cloro e cobre sem saber as densidades de vapor desses compostos, por meio de sua lei dos átomos e analisando os dois compostos. As substâncias em questão eram conhecidas na época como protocloreto de cobre e deutocloreto de cobre. Por analogia com os compostos de mercúrio e cloro discutidos anteriormente, Cannizzaro deduziu que as fórmulas desses cloretos de cobre seriam, respectivamente,  $\text{CuCl}$  e  $\text{CuCl}^2$ . Essa dedução foi confirmada comparando diversos dados: composição percentual dos compostos, peso atômico do cloro e calores específicos das substâncias envolvidas. Os dados contidos na Tabela 15 revelam o raciocínio: considerando as composições percentuais em massa, e conhecido o peso atômico do cloro, é possível calcular a massa de cobre que reage uma massa de cloro correspondente a seu peso atômico, ou a um seu múltiplo inteiro.

Tabela 13- Análise da composição em massa dos cloretos de cobre

	<b>Proporção entre os componentes expressa por números cuja soma é = 100</b>		<b>Proporção entre os componentes expressa com os pesos atômicos</b>	
Protocloreto de cobre	36,04 Cloro	: 63,96 Cobre	35,5 Cl	: 63 Cu
Deutocloreto de cobre	52,98 Cloro	: 47,02 Cobre	35,5 $\text{Cl}^2$	: 63 Cu

Fonte: Cannizzaro (1858, p. 342).

Observa-se, na Tabela 13, que 63 unidades de massa de cobre podem reagir com 35,5 unidades de massa de cloro ou com o dobro desse valor (ou seja, uma vez ou duas vezes o peso atômico do cloro), confirmando as fórmulas deduzidas por Cannizzaro para o protocloreto de cobre e o deutocloreto de cobre, respectivamente.

Para verificar se 63 seria um valor plausível para o peso atômico do cobre, Cannizzaro aplica a lei de Dulong e Petit: o produto de 63 pelo calor específico do cobre metálico, 0,9515, resulta em valor próximo de 6, como prevê a referida lei. Logo, o valor 63 seria plausível.

O acerto das fórmulas propostas é reforçado ainda pelo cálculo das “capacidades caloríficas atômicas” a partir dos calores específicos dos compostos, dos pesos moleculares e do número de átomos em cada molécula. Cannizzaro exemplifica isso para os compostos protocloreto de cobre e protoiodeto de cobre. Os dados respectivos se encontram reunidos na Tabela 14.

Tabela 14 - Determinação dos calores específicos atômicos para o protocloreto de cobre e o protoiodeto de cobre

<b>Fórmulas dos compostos de cobre</b>	<b>Pesos de suas moléculas = p</b>	<b>Calores específicos por unidade de peso = c</b>	<b>Calores específicos das moléculas = p x c</b>	<b>Número de átomos nas moléculas = n</b>	<b>Calores específicos de cada átomo = <math>\frac{p \times c}{n}</math></b>
CuCl	98,5	0,13827	13,619595	2	6,809797
CuI	190	0,06869	14,0511	2	7,0255

Fonte: Cannizzaro (1858, p. 343).

Os resultados exibidos na Tabela 14 sustentam, mais uma vez, a suposição de que tanto o protocloreto de cobre quanto o protocloreto de iodo são formados na proporção de um átomo do halogênio para um átomo de cobre. Pois, ao se considerar esse número de átomos em cada uma das moléculas, os calores específicos atômicos calculados se situam na faixa entre 6 e 7, obedecendo, portanto, à lei dos calores específicos dos corpos compostos.

Utilizando a lei dos átomos, Cannizzaro vai demonstrando como determinar pesos atômicos e fórmulas de compostos – dois problemas essencialmente relacionados em sua época – de maneira consistente, e oferecendo aos aprendizes diversos exemplos que lhes permitiriam ganhar familiaridade com suas ideias. Cannizzaro também comenta que, embora se tenha determinado como 63 o peso atômico do cobre, restava saber qual seria o peso molecular dessa substância. Afinal, não se sabia em quais substâncias simples havia moléculas formadas por dois ou mais átomos iguais combinados entre si, tais como H<sup>2</sup>, Cl<sup>2</sup>, Br<sup>2</sup> ou O<sup>3</sup>. Cannizzaro afirma estar inclinado a acreditar que caso do cobre seria análogo ao do mercúrio, cujas moléculas seriam iguais aos átomos. Ou seja: a molécula de cobre provavelmente poderia ser representada pela fórmula

Cu, e não  $\text{Cu}^2$ , por exemplo. Entretanto, mais uma vez Cannizzaro implicitamente admite o caráter provisório do conhecimento científico ao fazer a seguinte ressalva: “não tendo outra prova para confirmar isso, prefiro declarar que não há como saber o peso molecular do cobre livre até que a densidade de vapor dessa substância possa ser determinada” (CANNIZZARO, 1858, p. 343).

Cannizzaro então se volta para a determinação dos pesos atômicos dos metais lítio, sódio, potássio e prata, bem como das fórmulas de seus haletos. Para cada um desses metais, somente um haleto era conhecido, não se sabia quantos átomos de halogênio se combinavam com um átomo dos metais, e as densidades de vapor dos haletos não eram conhecidas. Para resolver o problema, Cannizzaro partiu da suposição de que os haletos desses metais seriam análogos ao protocloreto de mercúrio e ao protocloreto de cobre, ou seja, que a proporção em sua combinação seria de um átomo de metal para cada átomo de halogênio. Conhecendo a composição em massa dos compostos, seria possível então deduzir os pesos atômicos dos metais: para o potássio,  $K = 39$ ; sódio,  $Na = 23$ ; e prata,  $Ag = 108$ . Para verificar se a suposição estava correta, Cannizzaro calculou os calores específicos dos átomos (Tabela 15).

Tabela 15 - Determinação dos calores específicos atômicos para o potássio, o sódio e a prata

Nome dos corpos	Pesos atômicos = p	Calores específicos por unidade de peso = c	Calores específicos dos átomos = p x c
Bromo sólido	80	0,08432	6,74560
Iodo	127	0,05412	6,87324
Mercúrio sólido	200	0,03241	6,48200
Cobre	63	0,09515	6
Potássio	39	0,169556	6,612684
Sódio	23	0,2934	6,7482
Prata	108	0,05701	6,15708

Fonte: Cannizzaro (1858, p. 344).

Conforme se observa na Tabela 15, os três elementos em questão, bem como os demais apresentados para comparação, obedecem à lei de Dulong e Petit caso seus pesos atômicos sejam aqueles deduzidos por Cannizzaro. Diante dessa evidência do acerto na determinação dos valores dos pesos atômicos, Cannizzaro prossegue, verificando se haveria consistência desses valores com dados obtidos dos compostos dos metais, ou seja, seus haletos. Assim, a tabela seguinte (Tabela 16) reúne os valores dos calores específicos determinados experimentalmente de nove haletos de



potássio, sódio e prata, para cujas composições Cannizzaro supõe sempre a proporção de um átomo de halogênio para um átomo do metal. A partir desses dados são calculados os respectivos calores específicos atômicos.

Tabela 16 - Determinação dos calores específicos atômicos para os haletos de potássio, sódio e prata

<b>Fórmulas e nomes dos compostos</b>	<b>Pesos de suas moléculas = p</b>	<b>Calores específicos por unidade de peso = c</b>	<b>Calores específicos das moléculas = p x c</b>	<b>Número de átomos das moléculas = n</b>	<b>Calores específicos de cada átomo = <math>\frac{p \times c}{n}</math></b>
KCl Cloreto de potássio	74,5	0,17295	12,884775	2	6,442387
NaCl Cloreto de sódio	58,5	0,21401	12,519585	2	6,259792
AgCl Cloreto de prata	143,5	0,09109	13,071415	2	6,535707
KBr Brometo de potássio	119	0,11321	13,47318	2	6,73659
NaBr Brometo de sódio	103	0,13842	14,25726	2	7,12863
AgBr Brometo de prata	188	0,07391	13,89508	2	6,94754
KI Iodeto de potássio	166	0,08191	13,59706	2	6,79853
NaI Iodeto de sódio	150	0,08684	13,0260	2	6,5130
AgI Iodeto de prata	235	0,06159	14,47365	2	7,23682

Fonte: Cannizzaro (1858, p. 344).

Mais uma vez, se observa que os valores calculados obedecem à lei dos calores específicos dos corpos compostos, confirmando o acerto da proporção atômica proposta, ou seja, das fórmulas desses compostos. Mais uma vez, Cannizzaro demonstrou didaticamente como a lei dos átomos permitia determinar pesos atômicos mesmo quando a densidade de vapor dos elementos era desconhecida.

Em mais de uma oportunidade ao longo desta lição, Cannizzaro declara que não é possível saber se os pesos atômicos assim determinados se referem a “meia molécula” dos elementos (como no caso do hidrogênio) ou a uma molécula inteira (como no caso do mercúrio) enquanto não for possível determinar as densidades de vapor das respectivas substâncias simples. A recorrência dessa observação ao longo da lição indica uma preocupação didática de Cannizzaro, no sentido de que seus alunos não perdessem de vista os limites do que estava sendo proposto.

A questão que Cannizzaro passa então a discutir se refere ao fato de alguns metais formarem dois compostos diferentes com o mesmo halogênio, como nos casos já discutidos do mercúrio e do cobre, que formam os respectivos “protocloretos” e “deutocloretos”. A questão era importante, pois se relacionava ao que seria o “poder de combinação” dos elementos, como se vê na discussão que se segue.

O interesse se volta para o caso do ouro, que forma dois compostos com os halogênios. Um deles seria análogo ao calomelano, ou seja, seria um “protocloreto”, no qual a proporção entre os átomos de ouro e de halogênio no composto seria de 1:1. Cannizzaro argumenta que essa composição é confirmada pelo fato de que o peso atômico do ouro, calculado de acordo com essa suposição ( $Au = 196,32$ ), obedece à lei dos calores específicos de Dulong e Petit:

$$196,32 \quad x \quad 0,03244 \quad = \quad 6,3696208$$

peso	x	calor	=	6,3696208
atômico		específico		
do ouro		do ouro		

Cannizzaro nada comenta sobre o segundo haleto de ouro, e passa a discutir a composição de compostos de metais que se combinam com halogênios somente na proporção de 1 átomo daqueles para 2 átomos destes; ou, no caso de formarem outros compostos, a proporção 1:2 seria a mais simples. Entre esses metais, Cannizzaro inclui zinco, chumbo, ferro, manganês, estanho, platina, cálcio, magnésio e bário. Cannizzaro primeiro apresenta dados que demonstram que os

produtos dos pesos atômicos desses elementos pelos respectivos calores específicos dos metais no estado sólido obedecem à lei de Dulong e Petit (Tabela 17):

Tabela 17 - Verificação da lei de Dulong e Petit para o iodo e diferentes metais

<b>Nomes dos corpos</b>	<b>Símbolos e pesos dos átomos</b>	<b>Calores específicos por unidade de peso</b>	<b>Calores específicos dos átomos</b>
Iodo	I = 127	0,05412	6,87324
Mercúrio sólido	Hg = 200	0,03241	6,48200
Cobre	Cu = 63	0,09515	6
Zinco	Zn = 66	0,09555	6,30630
Chumbo	Pb = 207	0,0314	6,4998
Ferro	Fe = 56	0,11379	6,37224
Manganês	Mn = 55	0,1181	6,4955
Estanho	Sn = 117,6	0,05623	6,612648
Platina	Pt = 197	0,03243	6,38871
Cálcio	Ca = 40	-	-
Magnésio	Mg = 24	-	-
Bário	Ba = 137	-	-

Fonte: Cannizzaro (1858), p. 346.

Curiosamente, faltam os dados dos calores específicos para cálcio, magnésio e bário (o que foi verificado nas diferentes edições do *Sunto* consultadas), mas Cannizzaro não faz qualquer comentário sobre essa omissão. Logo em seguida, ele apresenta uma tabela para demonstrar que, considerando as fórmulas dos haletos dos referidos metais com dois átomos de halogênio para um átomo do metal, todos os compostos também obedecem à lei dos calores específicos (Tabela 18):

Tabela 18 - Determinação dos calores específicos atômicos para os haletos de diferentes metais  
(Continua)

<b>Fórmulas dos compostos</b>	<b>Pesos de suas moléculas = p</b>	<b>Calores específicos por unidade de peso = c</b>	<b>Calores específicos das moléculas = p x c</b>	<b>Número de átomos nas moléculas = n</b>	<b>Calores específicos de cada átomo = <math>\frac{p \times c}{n}</math></b>
HgCl <sup>2</sup>	271	0,06889	18,66919	3	6,22306
ZnCl <sup>2</sup>	134	0,13618	18,65666	3	6,21888
SnCl <sup>2</sup>	188,6	0,10161	19,163646	3	6,387882
MnCl <sup>2</sup>	126	0,14255	17,96130	3	5,98710

Tabela 18 - Determinação dos calores específicos atômicos para os haletos de diferentes metais  
(Continua)

Fórmulas dos compostos	Pesos de suas moléculas = p	Calores específicos por unidade de peso = c	Calores específicos das moléculas = p x c	Número de átomos nas moléculas = n	Calores específicos de cada átomo = $\frac{p \times c}{n}$
PbCl <sup>2</sup>	278	0,06641	18,46198	3	6,15399
MgCl <sup>2</sup>	95	0,1946	18,4870	3	6,1623
CaCl <sup>2</sup>	111	0,1642	18,2262	3	6,0754
BaCl <sup>2</sup>	208	0,08957	18,63056	3	6,21018
HgI <sup>2</sup>	454	0,04197	19,05438	3	6,35146
PbI <sup>2</sup>	461	0,04267	19,67087	3	6,55695

Fonte: Cannizzaro (1858, p. 346).

Além disso, Cannizzaro acrescentou que esses mesmos elementos poderiam formar haletos em outras proporções, cuja composição poderia ser determinada por sua lei dos átomos:

Alguns dos metais indicados acima formam outros compostos com cloro, bromo e iodo, cujos pesos moleculares podem ser determinados e composições comparadas; nesses casos, os valores encontrados para os pesos atômicos são confirmados. Assim, por exemplo, uma molécula de percloroeto de estanho pesa 259,6 e contém 117,6 de estanho (= Sn) e 142 de cloro (= Cl<sup>4</sup>). Uma molécula de percloroeto de ferro pesa 325 e contém 112 de ferro (= Fe<sup>2</sup>) e 213 de cloro (= Cl<sup>6</sup>) (CANNIZZARO, 1858, p. 346-347).

Tais compostos confirmavam os pesos atômicos atribuídos por Cannizzaro. É preciso lembrar que o foco principal do cientista italiano nessas lições era ensinar para seus estudantes sobre fórmulas químicas e também sobre os pesos atômicos. Então, a compreensão da fórmula era uma consequência que confirmava os valores de pesos atômicos atribuídos por Cannizzaro aos elementos químicos.

Cannizzaro observa que o zinco se constituía em um caso particular, pois eram conhecidos alguns compostos voláteis desse elemento. Assim sendo, a determinação da densidade de vapor desses compostos fornecia a evidência de que o peso atômico do zinco era mesmo 66, e não 33, como acreditavam alguns químicos na época.

Nesse ponto, Cannizzaro recorre a outro recurso didático: ele faz uma recapitulação do que discutiu nesta lição, resumizando as muitas informações em um parágrafo e uma tabela. A ideia principal era: existia mais de uma possibilidade para a fórmula do cloreto mais simples formado

por um dado metal. Para alguns metais, a fórmula apresentava um átomo de cloro para cada átomo de metal; para outros, havia dois átomos de cloro para cada átomo de metal. Os exemplos apresentados encontram-se na Tabela 19.

Tabela 19 - Fórmulas de alguns cloretos de metais

<b>Moléculas com um átomo de cloro</b>	<b>Moléculas com dois átomos de cloro</b>
HCl ácido clorídrico	HgCl <sup>2</sup> deutocloreto de mercúrio
HgCl protocloreto de mercúrio	CuCl <sup>2</sup> deutocloreto de cobre
CuCl protocloreto de cobre	ZnCl <sup>2</sup> cloreto de zinco
KCl cloreto de potássio	PbCl <sup>2</sup> cloreto de chumbo
NaCl cloreto de sódio	CaCl <sup>2</sup> cloreto de cálcio
LiCl cloreto de lítio	SnCl <sup>2</sup> protocloreto de estanho
AgCl cloreto de prata	PtCl <sup>2</sup> protocloreto de platina
AuCl protocloreto de ouro	etc., etc.

Fonte: Cannizzaro (1858, p. 347).

Pode-se observar, na Tabela 19, o uso dos prefixos proto- (para o cloreto mais simples) e deuto- para os casos em que um mesmo metal forma mais de um cloreto; nos casos em que o metal forma um único composto com o cloro, o produto é designado simplesmente como “cloreto”, sem prefixo.

Desse modo, Cannizzaro favorecia a aprendizagem ao compactar as ideias a respeito da composição e das fórmulas dos compostos, e expressá-las em uma forma gráfica que facilitava a visualização de semelhanças e diferenças.

Cannizzaro também compara essas fórmulas com aquelas propostas por Regnault, para quem todos os compostos da primeira coluna da Tabela 19 apresentariam em suas fórmulas 2

átomos do metal (ou de hidrogênio, no caso do ácido clorídrico) e 2 átomos de cloro (por exemplo,  $H^2Cl^2$ ). Cannizzaro reconhece não ser possível decidir, com base apenas nos dados sobre calor específico, se as fórmulas dos cloretos da primeira coluna da Tabela 19 deveriam ser  $MCl$  ou  $M^2Cl^2$ . Ele reafirma, porém, que conhecendo os valores das densidades no estado gasoso do ácido clorídrico e dos dois cloretos de mercúrio, é possível determinar as fórmulas das moléculas desses compostos – conforme mostrado anteriormente, na discussão da Tabela 11. Para Cannizzaro, isso apontava para o acerto das fórmulas que ele próprio propunha.

O final desta sexta lição é dedicado à explicação do significado que Cannizzaro atribui ao conceito de “capacidade de saturação” dos metais. A análise dos cloretos mostrou que, em alguns deles, um átomo de metal se combina a um átomo de cloro; em outros, um átomo de metal se combina a dois de cloro:

Expresso isso dizendo que, no primeiro caso, o átomo de metal equivale a 1 de hidrogênio e, no segundo caso, a 2. Assim, por exemplo, o átomo de mercúrio, como está no calomelano, equivale a 1 de hidrogênio, enquanto no sublimado corrosivo [o átomo de mercúrio] equivale a 2; os átomos de potássio, sódio e prata equivalem a 1 de hidrogênio; os átomos de zinco, chumbo, magnésio, cálcio, etc., a 2 (CANNIZZARO, 1858, p. 349).

Na época, a expressão “capacidade de saturação” era usada para se referir ao fato de que o ácido fosfórico, por exemplo, podia reagir com álcalis em diferentes proporções, formando três diferentes sais. Cannizzaro entende esse fenômeno como análogo ao da formação de dois diferentes cloretos de mercúrio, por exemplo, e assim utiliza a mesma expressão para designá-lo.

Assim, por exemplo, se a mesma quantidade de cloro que se combina com um único átomo de zinco, chumbo, cálcio, etc., se combina com 2 átomos de hidrogênio, potássio ou prata, então a mesma quantidade de oxigênio, ou de qualquer outro corpo que se combina com um único átomo do primeiro, se combinará com dois do segundo. Isso demonstra que a propriedade dos primeiros átomos de serem equivalentes a 2 dos segundos *depende tanto de uma causa inerente à sua própria natureza quanto do estado em que se encontram antes de se combinarem*. Expressamos esta equivalência constante dizendo que todo átomo do primeiro grupo tem uma capacidade de saturação que é o dobro daquela dos átomos do segundo grupo. (...) Pelas mesmas razões que os Químicos dizem que o ácido fosfórico assume várias capacidades de saturação sem mudar sua composição, pode-se dizer também que o átomo de mercúrio e o de cobre assumem diferentes capacidades de saturação, conforme se encontram nos protocloretos ou nos deutocloretos. Assim, expresso o fato de que os átomos desses dois metais, sendo equivalentes a 1 átomo de hidrogênio nos protocloretos, tendem (...) a ocupar o lugar de um único átomo de hidrogênio, enquanto nos deutocloretos tendem a tomar o lugar de 2 átomos de hidrogênio. (...) *podemos dizer que existem duas modificações diferentes do mesmo radical mercúrio ou cobre* (...) (CANNIZZARO, 1858, p. 350, grifos nossos).

Atualmente, os químicos explicam a existência dos diferentes compostos do mesmo metal em termos de seus diferentes estados de oxidação, um conceito que não existia na época de Cannizzaro. Nesse sentido, a analogia com a reatividade do ácido fosfórico não seria mais válida, pois as explicações atuais para esse fenômeno recorrem a outros conceitos. Além disso, o termo “saturação” não é mais empregado em relação a nenhum dos dois fenômenos. De qualquer modo, Cannizzaro atribui a existência dessas diferentes capacidades de combinação de um mesmo elemento a alguma propriedade característica dos átomos e às condições em que a reação química ocorre.

A capacidade de saturação de cada átomo era comparada com aquela do hidrogênio, considerado eletropositivo, ou com a dos halogênios, considerados eletronegativos. Sabendo que um átomo de hidrogênio era “saturado” por um átomo de halogênio (ou seja, combinam-se na proporção de 1:1), ambos eram considerados como tendo saturação mínima, sendo chamados “monoatômicos” na terminologia utilizada por Cannizzaro. Assim, outros “radicais monoatômicos eletropositivos” seriam potássio, sódio, lítio, prata, e os radicais mercurioso e cuproso. “Radicais biatômicos” seriam aqueles que se combinam com dois átomos de hidrogênio ou com dois de cloro. No caso dos radicais biatômicos eletropositivos estariam incluídos os radicais mercúrico e cúprico, bem como zinco, chumbo, magnésio e cálcio; enquanto os biatômicos eletronegativos seriam oxigênio, enxofre, selênio e telúrio. Cannizzaro menciona ainda a existência de radicais que equivalem a três átomos de hidrogênio ou de cloro, mas não os discute nesse momento.

Para concluir esta sexta lição, Cannizzaro então ressalta a diferença entre sua lei dos átomos e a lei dos equivalentes. Se consideramos como “peso equivalente” de um dado elemento a quantidade que reage com um peso fixo de hidrogênio, um mesmo elemento poderia ter mais de um peso equivalente. O peso atômico, por outro lado, seria um único para cada elemento, independente de qual a combinação em que ele estivesse envolvido. Assim, por exemplo, um átomo de zinco substitui dois átomos de hidrogênio em qualquer composto em que isso seja possível e, portanto:

Essas relações constantes entre os números de átomos dos vários corpos que se substituem, qualquer que seja a natureza e o número dos outros componentes, é uma lei que restringe o número de combinações possíveis e resume com maior particularidade todos os casos de duplas decomposições (CANNIZZARO, 1858, p. 351).

Com tal caracterização do poder de saturação dos radicais metálicos e não metálicos, Cannizzaro estava mostrando que existiam apenas algumas possibilidades para as combinações entre os átomos. As saturações limitavam com quais átomos esses elementos poderiam se combinar: por exemplo, um radical eletropositivo como o cálcio, que tinha um poder de saturação igual a dois hidrogênios, somente poderia se combinar com dois radicais eletronegativos, como o cloro, formando assim o  $\text{CaCl}_2$ . Como vimos anteriormente, alguns metais poderiam ter mais de uma possibilidade de saturação e isso também pré-definia com quais e quantos átomos eles poderiam se combinar.

A direção para onde Cannizzaro estava apontando permitia mais clareza na proposição de fórmulas químicas, fundamentadas em dados experimentais de densidades de vapor e calores específicos. Em outras palavras, a determinação dos poderes de saturação poderia também confirmar a hipótese do acerto das fórmulas e dos pesos atômicos propostos por ele, além de ajudar, com regras definidas, seus estudantes a elaborar o raciocínio necessário para a determinação das fórmulas químicas.

Na próxima lição, a penúltima, o cientista italiano investiga alguns radicais compostos, ou seja, formados por átomos de mais de um elemento químico (na sexta lição, Cannizzaro abordou radicais simples, como os metais e os halogênios). Mais precisamente, ele trata dos radicais cianogênio, cacodila, metila, etila, etileno e propileno.

### 3.2.7 - *Settima lezione*

Nesta lição, Cannizzaro estuda a capacidade de saturação de vários radicais. Para descobrir essa capacidade era necessário determinar como o radical se combinava com outro radical que fosse monoatômico, eletropositivo ou eletronegativo. Por exemplo, para quaisquer radicais eletronegativos era necessário realizar a combinação, de preferência, com o hidrogênio, pois este era utilizado como padrão por possuir a capacidade de saturação igual a um e por ser eletropositivo. Dependendo de quantos hidrogênios se combinassem com o radical, Cannizzaro poderia inferir se este era mono ou biatômico. Quando se desejava determinar a capacidade de saturação de radicais eletropositivos, estes eram combinados com cloro, bromo ou iodo, ou seja, com radicais monoatômicos eletronegativos.



Seguindo essa lógica de combinação, Cannizzaro apresenta alguns radicais compostos eletronegativos e eletropositivos, reunidos aqui na Tabela 20. Vale ressaltar que essa tabela não aparece no trabalho original de Cannizzaro, mas foi compilada aqui para facilitar a leitura pelo leitor atual.

Tabela 20 - Alguns radicais e suas ordens de combinação

<b>Fórmula e nome do radical</b>	<b>Ordem de combinação</b>	<b>Analogia</b>
CAz = cianogênio <sup>19</sup>	Eletronegativo e monoatômico	Análogo aos halogênios
C <sup>2</sup> H <sup>6</sup> As = cacodila CH <sup>3</sup> = metila C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> = etila	Eletropositivos e monoatômicos	Análogos ao átomo de hidrogênio
C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> = etileno C <sup>3</sup> H <sup>6</sup> = propileno	Eletropositivos e biatômicos	Análogos aos átomos de mercúrio, cálcio e chumbo.

Fonte: Cannizzaro (1858, p. 352).

As ordens de combinação desses radicais eram confirmadas experimentalmente pela Lei de Amperè-Avogadro. Era possível observar que a combinação de um volume de vapor de mercúrio com igual volume de cloro formava um volume de deutocloreto de mercúrio e, da mesma forma, um volume de gás etileno combinava com um volume igual de cloro, formando um único volume de cloreto de etileno:

Se a fórmula deste último for C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>Cl<sup>2</sup>, a do deutocloreto de mercúrio deve ser HgCl<sup>2</sup>; e se esta for a fórmula do deutocloreto de mercúrio, os cloretos de zinco, chumbo, cálcio, etc., também devem ser MCl<sup>2</sup>; isto é, os átomos de todos esses metais são, como o etileno e o propileno, radicais biatômicos (CANNIZZARO, 1858, p. 352).

Cannizzaro avança seu raciocínio para tratar dos radicais eletropositivos monoatômicos, ou seja, aqueles cuja capacidade de saturação era equivalente à do hidrogênio. Ele afirma:

(...) me parece muito provável que a capacidade de saturação igual àquela do hidrogênio nos átomos, ou nos grupos que lhe tomam o lugar, coincida constantemente com o fato de não poderem existir isolados. Esta é a razão pela qual acredito, até prova em contrário, que as moléculas de potássio, sódio, lítio e

<sup>19</sup> Cannizzaro utiliza o símbolo Az para o elemento químico nitrogênio (hoje representado por N), também chamado de azoto.

prata livres são constituídas por dois átomos, isto é, são representadas pelas fórmulas  $K^2$ ,  $Na^2$ ,  $Li^2$ ,  $Ag^2$  (CANNIZZARO, 1858, p. 353).

Observa-se que, neste ponto, o raciocínio de Cannizzaro por analogia o conduz a uma conclusão que não encontra sustentação no conhecimento químico atual. Ou seja, as “provas em contrário” que Cannizzaro estava disposto a aceitar só vieram a ser produzidas posteriormente.

Prosseguindo sua argumentação, Cannizzaro observa que, embora o átomo de mercúrio pudesse se combinar tanto com um quanto com dois átomos de halogênios, preferencialmente o mercúrio era biatômico – e, como visto anteriormente, suas moléculas eram constituídas por átomos isolados. Cannizzaro afirma que os radicais etileno e propileno, também biatômicos, igualmente existiriam isoladamente. Assim, outros átomos metálicos biatômicos, como zinco, chumbo e cálcio, provavelmente formariam moléculas constituídas por apenas um átomo:

Verificando-se essa correspondência entre o número de átomos contidos nas moléculas e a capacidade de saturação do átomo ou grupo que o substitui, pode-se resumir assim: *os radicais metálicos cujas moléculas entram inteiras nos compostos são biatômicos, aqueles cujo átomo é meia molécula são monoatômicos* (CANNIZZARO, 1858, p. 353, itálico no original).

Cannizzaro reconhece que essa é uma conclusão geral muito importante, e por isso afirma ser necessário fornecer mais evidências que a sustentem – evidências que, com o passar do tempo, se verificou não existirem.

O teor do texto de Cannizzaro deixa claro seu esforço de convencimento, formalmente voltado aos alunos de seu curso de química. Havia muita divergência entre os químicos de sua época sobre questões fundamentais como pesos atômicos e fórmulas, e a confusão daí resultante não seria dirimida sem uma fundamentação muito sólida. Mais adiante nesta tese se mostrará como o esforço de Cannizzaro não se voltou somente para o âmbito do ensino, mas também para a comunidade acadêmica de forma ampla, na medida que ele se empenhou em distribuir seu opúsculo no primeiro congresso internacional de química, realizado em Karlsruhe.

### 3.2.8 - *Ottava lezione*

Com a oitava lição, Cannizzaro fecha seu opúsculo. Nessa lição, Cannizzaro aborda o comportamento dos radicais monoatômicos e biatômicos em algumas reações químicas. Seu objetivo é demonstrar, pelo grande número de exemplos, que sua lei dos átomos e suas

determinações de pesos atômicos conduzem à proposição de fórmulas que são melhores, mais consistentes, do que as fórmulas anteriormente propostas por químicos como Berzelius e Gerhardt.

Reconhecendo de início a dificuldade em determinar diretamente os pesos moleculares dos compostos metálicos que não são voláteis, Cannizzaro se propõe a estudá-los estabelecendo analogias com os radicais compostos listados na lição anterior (Tabela 20), os quais produzem compostos voláteis. Segundo ele, “Este é o grande benefício que o estudo da química orgânica trouxe para a química geral” (CANNIZZARO, 1858, p. 353-354).

Antes de iniciar a discussão das reações químicas, Cannizzaro apresenta a simbologia que ele utiliza para representar átomos, substâncias e equações químicas, sistematizada na forma de cinco regras.

A primeira regra é:

Utilizo os coeficientes dos símbolos na posição dos expoentes apenas quando desejo expressar que o número de átomos indicado está contido em uma mesma molécula; nos demais casos, coloco o coeficiente antes dos símbolos. Portanto, quando desejo indicar dois átomos de hidrogênio livre, como estão contidos em uma única molécula, escrevo  $H^2$ . No entanto, se desejo indicar quatro átomos, como estão contidos em duas moléculas, não escrevo  $H^4$ , mas  $2H^2$ ; pela mesma razão, indico  $n$  átomos de mercúrio livre pela fórmula  $nHg$  (CANNIZZARO, 1858, p. 354).

Essa primeira regra é de fácil compreensão para os químicos, professores de química e estudantes da atualidade. Entretanto, no século XIX nem todos os químicos adotavam essa convenção. Ela foi primeiramente proposta por Avogadro em meados da década de 1820, porém, foi somente após a participação de Cannizzaro no Congresso de Karlsruhe que esse tipo de representação ganhou maior aceitação.

Desde então, a notação com coeficientes numéricos e índices tornou-se uma prática comum na representação de fórmulas químicas e equações. A única diferença de tal notação para a que utilizamos atualmente é que, na época de Cannizzaro, se utilizava o índice sobrescrito para representar a atomicidade (ou seja, o número de átomos do elemento na molécula), e atualmente esse índice é subscrito.

Não existe um consenso sobre quem foi o primeiro químico a utilizar a notação com os índices subscritos na representação das fórmulas. A transição das notações ocorreu em algum momento do século XIX e início do XX, à medida que os químicos desenvolveram uma compreensão mais detalhada da composição e estrutura molecular. Essa mudança foi influenciada

por vários químicos e cientistas que contribuíram para o desenvolvimento da química estrutural e da teoria atômica, tais como Alexander Butlerov (1828-1886), Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911) e Hermann Emil Fischer (1852-1919) (BROOKS, 1998; ROCKE, 1981).

A segunda regra é:

Às vezes, repito na mesma fórmula mais de uma vez o mesmo símbolo para indicar alguma diferença entre uma parte e outra do mesmo elemento. Assim, escrevo o ácido acético  $C^2H^3HO^2$  para indicar que um dos quatro átomos de hidrogênio contidos em sua molécula está em um estado diferente dos outros três, sendo apenas ele substituível por metais. Ocasionalmente, escrevo o mesmo símbolo várias vezes para indicar vários átomos do mesmo elemento, apenas para destacar o que ocorre em algumas reações (CANNIZZARO, 1858, p. 354).

A repetição de símbolos referida por Cannizzaro tem como intuito explicitar que átomos de um mesmo elemento em uma molécula podem ter comportamentos diferentes. No exemplo citado, a molécula de ácido acético tem quatro átomos de hidrogênio, mas apenas um deles pode ser substituído por sódio, por exemplo, ou outro metal (átomo eletropositivo) qualquer, resultando em um acetato. Os outros três átomos de hidrogênio da molécula têm uma reatividade completamente diferente: em reação com cloro elementar, podem ser substituídos por átomos de cloro (eletronegativos), resultando no ácido tricloroacético, preparado pela primeira vez por Dumas em 1838 (DUMAS, 1838). A compreensão desse tipo de fenômeno forneceu elementos para a gradual construção do conceito de estrutura molecular e de fórmulas estruturais ao longo do século XIX.

A terceira regra é:

Por esse último motivo, muitas vezes escrevo os vários átomos do mesmo componente ou os resíduos de várias moléculas iguais em linhas verticais. Assim, por exemplo, indico a molécula do deutocloreto de mercúrio,  $HgCl^2$ , da seguinte forma;  $Hg \begin{Bmatrix} Cl \\ Cl \end{Bmatrix}$ ; a molécula de acetato mercúrico,  $C^4H^6HgO^4$ , da seguinte forma:  $Hg \begin{Bmatrix} C^2H^3O^2 \\ C^2H^3O^2 \end{Bmatrix}$ ; para indicar que os dois átomos de cloro ou os dois de resíduos de ácido acético vêm de duas moléculas distintas de ácido clorídrico e de ácido acético hidratado (CANNIZZARO, 1858, p. 354).

Essa notação mostra os átomos do metal em destaque e os átomos de cloro e de acetato situados em linhas sobrepostas, com a ligação ao metal indicada pelo símbolo “chaves”<sup>20</sup>. Segundo Cannizzaro, essa representação foi escolhida para mostrar que os átomos de cloro, por exemplo,

<sup>20</sup> Essa notação já estava em uso no século XIX por autores como Williamson, Adolph Wilhelm Hermann Kolbe (1818-1884), Gerhardt, Edward Frankland (1825-1899), Butlerov, entre outros (RUSSELL, 1971).

são originados de diferentes moléculas de ácido clorídrico, o que seria útil para seguir o raciocínio lógico de formação de moléculas que ele está propondo. Ao mesmo tempo, o exemplo do acetato mercúrico fornece uma indicação estrutural a respeito do composto formado, ao exibir o que Cannizzaro chamou de “resíduos” do ácido acético. Diferente da fórmula molecular, que mostra apenas o número total de átomos de cada elemento da molécula, a fórmula indicada aqui por Cannizzaro explicita a existência de determinados grupos de átomos – chamados de “resíduos” – que conservam sua constituição ao formarem novas combinações. Essa ideia será importante para o posterior desenvolvimento dos modelos estruturais para as moléculas.

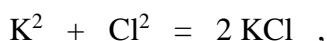
A quarta regra é:

Indico pelo símbolo  $R_m^i$  qualquer radical metálico monoatômico, seja simples ou composto; e com o símbolo  $R_m^{ii}$  qualquer radical metálico biatômico. Se, na mesma fórmula ou na mesma equação, desejo indicar, de forma geral, dois ou mais radicais monoatômicos diferentes entre si, adiciono aos símbolos as letras minúsculas a, b, c, etc. Assim,  $R_{ma}^i R_{mb}^i$  indica uma única molécula formada por dois radicais monoatômicos diferentes; como são os assim chamados radicais mistos.

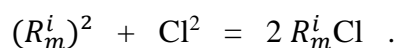
As moléculas dos radicais metálicos monoatômicos são representadas pela fórmula  $(R_{ma}^i)^2$ ; as dos radicais biatômicos pelo mesmo símbolo do radical presente em seus compostos, uma vez que é característico desses radicais terem a molécula formada por um único átomo ou por um único grupo que faz esse papel. Você compreende que, sob a denominação de radicais metálicos, incluo todos aqueles que podem substituir os metais nos compostos salinos (CANNIZZARO, 1858, p. 354-355).

Aqui, Cannizzaro propõe uma notação que sistematiza uma das conclusões da sétima lição: a de que radicais metálicos monoatômicos formam moléculas com dois átomos (como  $K^2$ ,  $Na^2$ , etc.) e que as moléculas dos metais biatômicos (como Hg, Zn, etc.) seriam constituídas de um único átomo. Além disso, ele também supõe a possibilidade de dois radicais monoatômicos diferentes combinarem entre si, formando uma molécula representada por  $R_{ma}^i R_{mb}^i$  – o que poderia ser exemplificado como a formação de uma molécula KNa. Não há nenhuma explicação sobre isso nesse ponto, mas se pode especular que Cannizzaro poderia estar pensando na formação desse tipo de molécula ao se produzir uma liga metálica.

A notação utilizada por Cannizzaro permite uma representação clara e precisa dos diferentes tipos de radicais metálicos em fórmulas químicas, facilitando a compreensão de sua composição e comportamento químico. Um exemplo, retirado de uma das tabelas do *Sunto*, permite compreender melhor o uso dessa notação. Considerando a seguinte equação química:



pode-se ver que uma molécula de  $K^2$  reagiu com uma molécula de  $Cl^2$ , formando duas moléculas de  $KCl$ . A notação proposta na quinta regra permite generalizar as reações químicas desse tipo da seguinte forma:



Essa forma de notação em específico não é mais utilizada e, conforme comentado anteriormente, não se concebe mais que os átomos de metais formem moléculas aos pares. Entretanto, ela ilustra mais um recurso didático ao qual Cannizzaro recorre: o uso de símbolos genéricos que substituem os símbolos químicos específicos, para representar classes de transformações químicas que se assemelham.

A quinta regra é:

Uma vez que todos os compostos que contêm em sua molécula um único átomo de hidrogênio substituível por metais se comportam de forma semelhante quando reagem com metais ou seus compostos, é conveniente adotar uma fórmula geral, e eu utilizarei a seguinte. Em  $HX$ ,  $X$  indica tudo o que está presente na molécula, exceto o hidrogênio metálico; assim, por exemplo, no caso do ácido acético,  $X = C^2H^3O^2$ , sendo esses os componentes que, juntamente com  $H$ , compõem a molécula do ácido acético hidratado. Já que existem compostos, também chamados de ácidos, cujas moléculas contêm dois átomos de hidrogênio substituíveis por metais, e uma vez que, devido a esse fato, eles se comportam de maneira semelhante em relação a moléculas que contêm metais, eu adoto para eles a fórmula geral  $H^2Y$ , indicando por  $Y$  tudo o que está presente na molécula, exceto os dois átomos de hidrogênio. Apresso-me em advertir que, ao indicar com  $X$  e  $Y$  o que está combinado com  $H$  e  $H^2$  nas moléculas dos ácidos, não pretendo afirmar que  $X$  e  $H$ , ou  $Y$  e  $H^2$ , estão separados dentro da molécula como seus dois componentes imediatos; mas, sem abordar a questão da disposição dos átomos dentro das moléculas dos ácidos, quis apenas indicar claramente tudo o que não se altera na transformação do ácido em seus sais correspondentes (CANNIZZARO, 1858, p. 355).

Na citação acima, Cannizzaro explica ser conveniente adotar uma fórmula geral para representar compostos que se comportam de maneira quimicamente semelhante – no caso, compostos contendo átomos de hidrogênio que podem ser substituídos por metais. Mais uma vez, Cannizzaro chama a atenção para uma parte da molécula que mantém uma integridade durante a transformação, podendo ser substituída por um símbolo genérico ( $X$  ou  $Y$ ), mantendo o destaque para o hidrogênio que será substituído para a formação do sal.

Após listar as cinco regras, Cannizzaro comenta sobre um recurso que utiliza com seus alunos, que é reafirmar o ponto teórico fundamental que orienta suas discussões. Nesse ponto de seu curso de química, ele lembra mais uma vez aos aprendizes que todas as fórmulas propostas

por ele estão de acordo com a teoria de Avogadro-Ampère, ou seja, correspondem a volumes gasosos iguais para todos os compostos: “a teoria de Avogadro e Ampère [é] o fio condutor que me guia constantemente no estudo das reações químicas” (CANNIZZARO, 1858, p. 355).

Tem início então a discussão das reações químicas das moléculas que contêm radicais monoatômicos e biatômicos. Cannizzaro afirma apresentar sempre as reações desses dois tipos de moléculas lado a lado, pois entende que isso facilita a comparação. Na Tabela 21 se encontra representado o primeiro conjunto, as reações de combinação direta dessas moléculas com cloro.

Tabela 21 - Reações químicas de combinação direta de moléculas contendo radicais metálicos e orgânicos mono- e biatômicos com cloro

<b>Combinação direta</b>					
<b>dos radicais metálicos monoatômicos com corpos halogênios</b>			<b>dos radicais metálicos biatômicos com corpos halogênios</b>		
${}^*\text{H}^2$	+	$\text{Cl}^2$	=	$2 \text{HCl}$	
1 molécula de hidrogênio		1 molécula de cloro		2 moléculas de ácido clorídrico	
				$\text{Hg}$	+
				1 molécula de mercúrio	+
				$\text{Cl}^2$	=
				1 molécula de cloro	=
				$\text{HgCl}^2$	deutocloreto de mercúrio
				$\text{K}^2$	+
				1 molécula de potássio	+
				$\text{Cl}^2$	=
				1 molécula de cloro	=
				$2 \text{KCl}$	2 moléculas de cloreto de potássio
				$\text{Zn}$	+
				1 molécula de zinco	+
				$\text{Cl}^2$	=
				1 molécula de cloro	=
				$\text{ZnCl}^2$	2 moléculas de cloreto de zinco
				${}^{**}(\text{CH}^3)^2$	+
				1 molécula de metila	+
				$\text{Cl}^2$	=
				1 molécula de cloro	=
				$2 \text{CH}^3\text{Cl}$	2 moléculas de cloreto de metila
				$\text{C}^2\text{H}^4$	+
				1 molécula de etileno	+
				$\text{Cl}^2$	=
				1 molécula de cloro	=
				$\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2$	2 moléculas de cloreto de etileno
				$(R_m^i)^2$	+
				1 molécula de radical	+
				$\text{Cl}^2$	=
				1 molécula de cloro	=
				$2 R_m^i\text{Cl}$	2 moléculas de cloreto de radical
				$R_m^{ii}$	+
				1 molécula de radical	+
				$\text{Cl}^2$	=
				1 molécula de cloro	=
				$R_m^{ii}\text{Cl}^2$	2 moléculas de cloreto de radical

Combinação aparentemente direta, na realidade decomposição molecular dupla, em virtude da qual duas moléculas de naturezas diversas geram duas de natureza igual.

Combinação direta verdadeira, ou seja, união de duas moléculas inteiras diferentes em uma única molécula.

\* A combinação direta do hidrogênio com o cloro é expressa por alguns como  $\text{H} + \text{Cl} = \text{HCl}$ ; na equação que utilizo, sempre emprego moléculas.

\*\* Parece que, na prática, essa combinação direta tem dificuldade em ocorrer, uma vez que o cloro tem uma ação sobre o hidrogênio do radical. [Essa combinação] foi indicada para compará-la com a do etileno.

Fonte: Cannizzaro (1858, p. 356).

Na primeira coluna da Tabela 21 são apresentadas as reações de três radicais monoatômicos: hidrogênio, um metal (potássio) e um orgânico (metila); enquanto na segunda coluna se tem as reações de três radicais biatômicos, sendo dois metálicos (mercúrio e zinco) e um

orgânico (etileno). Em nota, Cannizzaro ressalva que a reação de cloro com metila dificilmente ocorre, mas foi incluída por analogia com a reação envolvendo etileno.<sup>21</sup> Os exemplos são seguidos pela abstração na forma de uma equação de caráter geral, utilizando os símbolos apresentados na quarta regra. A conclusão é a seguinte:

A partir do exposto, pode-se observar que uma molécula inteira de cloro, e, portanto, de qualquer halogênio, age sempre sobre uma molécula inteira de um radical metálico; se este for monoatômico, formará duas moléculas, se for biatômico, formará apenas uma (CANNIZZARO, 1858, p. 356).

Cannizzaro estava propondo para seus estudantes neste trecho que observassem certo padrão de combinação desses átomos para formar novas moléculas, o qual sempre se repetiria caso o radical fosse mono ou biatômico. Tal padrão seria observado se levassem em consideração a teoria de Avogadro-Ampère.

Embora Cannizzaro se refira a notações e concepções sobre reatividade hoje superadas, pode-se entender sua abordagem de abstrair padrões a partir de exemplos particulares como estratégia importante no contexto do ensino de química. A diversidade de elementos químicos e as inúmeras possibilidades de formação de substâncias são obstáculos à aprendizagem da química se o estudante não reconhecer padrões capazes de sistematizar a diversidade, os quais permitem a compreensão da existência de ordem e previsibilidade na ciência.

Esse esforço de ordenamento e sistematização prossegue com outras classes de reações químicas. Na Tabela 22, Cannizzaro representa as reações de substituição em compostos de halogênios.

---

<sup>21</sup> Em termos da química atual, é fácil compreender o motivo da dificuldade apontada por Cannizzaro. No caso do etileno, existe uma dupla ligação entre dois átomos de carbono, a qual é rompida para a adição dos dois átomos de cloro. Por outro lado, considerando que a substância que Cannizzaro chama de “metila” é o etano, isto é, um hidrocarboneto saturado, a reação preferencial é a substituição de hidrogênio por cloro, sendo muito difícil o rompimento da ligação entre os dois átomos de carbono nesse caso.



Tabela 22 - Reações de substituição em compostos halogenados

Substituição nos cloretos, brometos, iodetos				de um radical metálico monoatômico por outro				de um radical metálico biatômico por um monoatômico						
$K^2$ 1 molécula de potássio	+	HCl HCl 2 moléculas de ácido clorídrico	=	$H^2$ 1 molécula de hidrogênio	+	KCl KCl 2 moléculas de cloreto de potássio		Zn 1 molécula de zinco	+	HCl HCl 2 moléculas de ácido clorídrico	=	$H^2$ 1 molécula de hidrogênio	+	Zn $\left\{ \begin{array}{l} Cl \\ Cl \end{array} \right.$ 1 molécula de cloreto de zinco
$H^2$ 1 molécula de hidrogênio	+	AgCl AgCl 2 moléculas de cloreto de prata	=	$Ag^2$ 1 molécula de prata	+	HCl HCl 2 moléculas de ácido clorídrico		Zn 1 molécula de zinco	+	AgCl AgCl 2 moléculas de cloreto de prata	=	$Ag^2$ 1 molécula de prata	+	Zn $\left\{ \begin{array}{l} Cl \\ Cl \end{array} \right.$ 1 molécula de cloreto de zinco
$Ag^2$ 1 molécula de prata	+	HI HI 2 moléculas de ácido iodídrico	=	$H^2$ 1 molécula de hidrogênio	+	AgI AgI 2 moléculas de iodeto de prata		Hg 1 molécula de mercúrio	+	HI HI 2 moléculas de ácido iodídrico	=	$H^2$ 1 molécula de hidrogênio	+	Hg $\left\{ \begin{array}{l} I \\ I \end{array} \right.$ 1 molécula de deutoiodeto de mercúrio
$(R_{ma}^i)^2$	+	$R_{mb}^i Cl$ $R_{mb}^i Cl$	=	$(R_{mb}^i)^2$	+	$R_{ma}^i Cl$ $R_{ma}^i Cl$		$R_m^{ii}$	+	$R_m^i Cl$ $R_m^i Cl$	=	$(R_{mb}^i)^2$	+	$R_m^{ii} \left\{ \begin{array}{l} Cl \\ Cl \end{array} \right.$
Substituição sem alteração no número de moléculas.							Substituição com alteração no número de moléculas; com 3 se fazem 2.							

Fonte: Cannizzaro (1858, p. 357).

A Tabela 22 contém exemplos de reações químicas envolvendo compostos de cloro e iodo, deixando subentendido que as reações com compostos de bromo são análogas. Tomando como referência a primeira coluna da primeira linha, tem-se a reação de  $K^2$  com duas moléculas de HCl, formando uma molécula de  $H^2$  e duas moléculas de KCl. Nessa reação, não há modificação na quantidade total de moléculas: três moléculas de reagentes produzem três moléculas de produtos. Na segunda coluna, referente aos radicais biatômicos, o mesmo não acontece: uma molécula de Zn e duas moléculas de HCl reagem formando uma molécula de  $H^2$  e uma de  $Zn \begin{Bmatrix} Cl \\ Cl \end{Bmatrix}$ , isto é, as três moléculas de reagentes formaram duas moléculas de produtos.

A causa desta última diferença consiste no seguinte: a molécula do radical monoatômico é divisível em duas, enquanto a molécula do radical biatômico, não podendo se dividir, reúne em uma única molécula os resíduos de duas moléculas de monocloreto ou monoiodeto (CANNIZZARO, 1858, p. 358).

Mais uma vez, é possível observar o tipo de raciocínio utilizado por Cannizzaro para concluir que as moléculas dos metais monoatômicos deveriam ser formadas por dois átomos, analogamente à molécula de hidrogênio.

A classe que Cannizzaro aborda na sequência é a das reações de substituição do hidrogênio em ácidos, e de metais em sais, as quais também podem ser chamadas de reações de deslocamento. Seus exemplos podem ser vistos na Tabela 23.

Tabela 23 - Reações de substituição em ácidos e em sais

Substituição nos ácidos HX e, de modo geral, nos sais $R_m^i X$				de um radical metálico biatômico $R_m^{ii}$ por um monoatômico $R_m^i$						
de um radical metálico monoatômico $R_{ma}^i$ por $R_{mb}^i$ .				de um radical metálico monoatômico $R_m^i$ por $R_m^{ii}$ .						
$K^2$ 1 molécula de potássio	+	$HAzO^3$ $HAzO^3$ 2 moléculas de ácido azótico hidratado	=	$H^2$ 1 molécula de hidrogênio	+	$KAzO^3$ $KAzO^3$ 2 moléculas de azotato de potássio				
$Na^2$ 1 molécula de sódio	+	$HC^2H^3O^2$ $HC^2H^3O^2$ 2 moléculas de ácido acético hidratado	=	$H^2$ 1 molécula de hidrogênio	+	$NaC^2H^3O^2$ $NaC^2H^3O^2$ 2 moléculas de acetato de sódio				
$(R_{ma}^i)^2$	+	$R_{mb}^i X$ $R_{mb}^i X$	=	$(R_{mb}^i)^2$	+	$R_{ma}^i X$ $R_{ma}^i X$				
				$Zn$ 1 molécula de zinco	+	$HAzO^3$ $HAzO^3$ 2 moléculas de ácido azótico hidratado	=	$H^2$ 1 molécula de hidrogênio	+	$Zn \left\{ \begin{array}{l} AzO^3 \\ AzO^3 \end{array} \right.$ 1 molécula de azotato de zinco
				$Zn$ 1 molécula de zinco	+	$HC^2H^3O^2$ $HC^2H^3O^2$ 2 moléculas de ácido acético hidratado	=	$H^2$ 1 molécula de hidrogênio	+	$Zn \left\{ \begin{array}{l} C^2H^3O^2 \\ C^2H^3O^2 \end{array} \right.$ 1 molécula de acetato de zinco
				$R_m^{ii}$	+	$R_m^i X$ $R_m^i X$	=	$(R_m^i)^2$	+	$R_m^{ii} \left\{ \begin{array}{l} X \\ X \end{array} \right.$

Fonte: Cannizzaro (1858, p. 359).

Em relação a essa tabela, Cannizzaro comenta que o comportamento dos compostos que têm um radical metálico monoatômico (como os ácidos azótico e acético, que apresentam o radical monoatômico H) é semelhante ao dos compostos que têm apenas um cloro, ou outro halogênio, em sua composição (como HCl, AgCl e HI, mostrados na Tabela 22). Pois duas moléculas desses compostos reagem com apenas uma molécula de metais, observando-se a mesma proporção nos produtos formados: duas moléculas do produto que contêm o metal, se este radical for monovalente; e uma só, se o radical metálico for bivalente. Cannizzaro acrescenta:

Podemos comprovar mais facilmente que os radicais metálicos biatômicos unem em uma única molécula os resíduos X de duas moléculas  $R_m^iX$ , *comparando as decomposições duplas*, ou seja, *as substituições mútuas* dos cloretos dos radicais monoatômicos e biatômicos com os compostos  $R_m^iX$  (CANNIZZARO, 1858, p. 360, grifos nossos).

Nesse trecho, Cannizzaro estende a discussão para outro tipo de reações, chamadas de decomposição dupla (análogas ao que, ainda recentemente, eram chamadas no contexto didático brasileiro de “reações de dupla troca”). Os exemplos, mostrados na Tabela 24, permitem observar as proporções com que os radicais monoatômicos e biatômicos se combinam com os resíduos de outros compostos para formar os produtos.

Tabela 24 - Reações de decomposição dupla

Substituições mútuas dos compostos contendo um radical monoatômico,  $R_m^i X$ Com cloretos dos radicais metálicos monoatômicos  $R_m^i Cl$ Com cloretos dos radicais metálicos biatômicos  $R_m^{ii} Cl_2, = R_m^{ii} \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \right.$ 

KCl 1 molécula de cloreto de potássio	+	HAzO <sup>3</sup> 1 molécula de ácido azótico hidratado	=	HCl 1 molécula de ácido clorídrico	+	KAzO <sup>3</sup> 1 molécula de azotato de potássio		Hg $\left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \right.$ 1 molécula de deutocloreto de mercúrio	+	HAzO <sup>3</sup> HAzO <sup>3</sup> 2 moléculas de ácido azótico hidratado	=	HCl HCl 2 moléculas de ácido clorídrico	+	Hg $\left\{ \begin{matrix} AzO^3 \\ AzO^3 \end{matrix} \right.$ 1 molécula de azotato mercúrico
KCl 1 molécula de cloreto de potássio	+	AgC <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> 1 molécula de acetato de prata	=	AgCl 1 molécula de cloreto de prata	+	KC <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> 1 molécula de acetato de potássio		Hg $\left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \right.$ 1 molécula de deutocloreto de mercúrio	+	AgC <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> AgC <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> 2 moléculas de acetato de prata	=	AgCl AgCl 2 moléculas de cloreto de prata	+	Hg $\left\{ \begin{matrix} C^2H^3O^2 \\ C^2H^3O^2 \end{matrix} \right.$ 1 molécula de acetato mercúrico
C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ,Cl 1 molécula de cloreto de etila	+	AgC <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> 1 molécula de acetato de prata	=	AgCl 1 molécula de cloreto de prata	+	C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ,C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> 1 molécula de acetato de etila		C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> $\left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \right.$ 1 molécula de cloreto de etileno	+	AgC <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> AgC <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> 2 moléculas de acetato de prata	=	AgCl AgCl 2 moléculas de cloreto de prata	+	C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> $\left\{ \begin{matrix} C^2H^3O^2 \\ C^2H^3O^2 \end{matrix} \right.$ 1 molécula de acetato de etileno
$R_{ma}^i, Cl$	+	$R_{mb}^i X$	=	$R_{mb}^i Cl$	+	$R_{ma}^i X$		$R_m^{ii} \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \right.$	+	$R_m^i, X$ $R_m^i, X$	=	$R_m^i Cl$ $R_m^i Cl$	+	$R_m^{ii} \left\{ \begin{matrix} X \\ X \end{matrix} \right.$

Fonte: Cannizzaro (1858, p. 361).

Cannizzaro resume o conteúdo da Tabela 24 da seguinte forma: qualquer radical  $R_{mb}^i$  que estiver combinado a um átomo de hidrogênio ou a outro radical monoatômico (X) substitui um átomo de cloro ou pode ser substituído por ele; e se um radical  $R_m^{ii}$  estiver combinado em uma única molécula com dois átomos de cloro deverá, na decomposição dupla, substituir o cloro por X, ficando assim combinado em uma única molécula ( $R_m^{ii} \left\{ \begin{matrix} X \\ X \end{matrix} \right\}$ ) com 2X. Assim, por exemplo, na primeira linha da primeira coluna se observa que o radical monoatômico azotato do ácido azótico substitui o cloro do cloreto de potássio, formando o azotato de potássio. Na primeira linha da segunda coluna, por sua vez, se vê que o radical biatômico mercúrico se encontra inicialmente combinado a dois átomos de cloro, formando uma molécula de cloreto mercúrico. Na decomposição dupla, o cloro é substituído pelos radicais azotato do ácido azótico, formando então uma molécula de azotato mercúrico.

As referidas proporções e poderes de saturação dos radicais eram confirmados, segundo Cannizzaro, comparando-se as densidades no estado gasoso das substâncias envolvidas, bem como determinando seus calores específicos.

As considerações feitas por Cannizzaro se destinavam também a mostrar a semelhança de comportamento entre radicais metálicos e radicais orgânicos. Ele afirma:

Tendo provado, como acredito que já indiquei suficientemente, que os primeiros ou únicos cloretos de ferro, manganês, zinco, magnésio, cálcio, bário, etc., são constituídos como o sublimado corrosivo, ou seja, possuem a fórmula  $MCl_2$ , não pode restar mais nenhuma dúvida de que todos os sais obtidos por meio desses cloretos e dos ácidos monobásicos, ou de seus sais, são todos semelhantes aos de etileno, propileno, etc. (CANNIZZARO, 1858, p. 362.)

Assim, Cannizzaro aponta que os sais dos ácidos monobásicos do hidrogênio, potássio, sódio, lítio, prata, mercurioso e cuproso reagem de forma semelhante aos de metila e etila. Um exemplo é mostrado na Tabela 25: o acetato de prata (ou seja, o sal de prata de um ácido monobásico, que neste caso é o ácido acético) reage de maneira análoga ao acetato de etila. Em ambas as reações, os produtos são um óxido<sup>22</sup> e o anidrido acético (denominado “ácido acético anidro” por Cannizzaro). Os radicais biatômicos, por sua vez, apresentariam semelhança entre os radicais metálicos e os radicais orgânicos etileno e propileno, porém teriam comportamento diferente dos radicais monoatômicos. A segunda coluna da Tabela 25 permite fazer essa

---

<sup>22</sup> Na nomenclatura atual, o composto orgânico que Cannizzaro denomina “óxido de etila” seria classificado como um éter (etoxietano).

comparação. Observa-se que é necessária apenas **uma molécula** dos sais dos radicais biatômicos (acetato mercúrico ou acetato de etileno) para formar, como produto, uma molécula de anidrido acético – enquanto, no caso dos compostos da primeira coluna, eram necessárias **duas moléculas** dos sais para ocorrer a reação análoga.

Tabela 25 - Comparação entre as reações de radicais mono- e biatômicos

Monoatômicos			Biatômicos		
$\begin{array}{l} \text{AgC}^2\text{H}^3\text{O}^2 \\ \text{AgC}^2\text{H}^3\text{O}^2 \end{array} = \begin{array}{l} \text{Ag} \\ \text{Ag} \end{array} \text{O} + \text{C}^4\text{H}^6\text{O}^3$	$\begin{array}{l} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2 \\ \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2 \end{array} \right. = \text{HgO} + \text{C}^4\text{H}^6\text{O}^3$	$\begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^5, \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2 \\ \text{C}^2\text{H}^5, \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2 \end{array} = \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \text{O} + \text{C}^4\text{H}^6\text{O}^3$	$\begin{array}{l} \text{R}_m^i \text{X} \\ \text{R}_m^i \text{X} \end{array} = \begin{array}{l} \text{R}_m^i \\ \text{R}_m^i \end{array} \text{O} + (2\text{X} - \text{O})$	$\text{C}^2\text{H}^4 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2 \\ \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2 \end{array} \right. = \text{C}^2\text{H}^4\text{O} + \text{C}^4\text{H}^6\text{O}^3$	$\text{R}_m^{ii} \left\{ \begin{array}{l} \text{X} \\ \text{X} \end{array} \right. = \text{R}_m^{ii} \text{O} + (2\text{X} - \text{O})$
2 moléculas de acetato de prata	1 molécula de óxido de prata	1 molécula de ácido acético anidro	1 molécula de acetato mercúrico	1 molécula de óxido de mercúrio	1 molécula de ácido acético anidro
2 moléculas de acetato de etila	1 molécula de óxido de etila	1 molécula de ácido acético anidro	1 molécula de acetato de etileno	1 molécula de óxido de etileno	1 molécula de ácido acético anidro

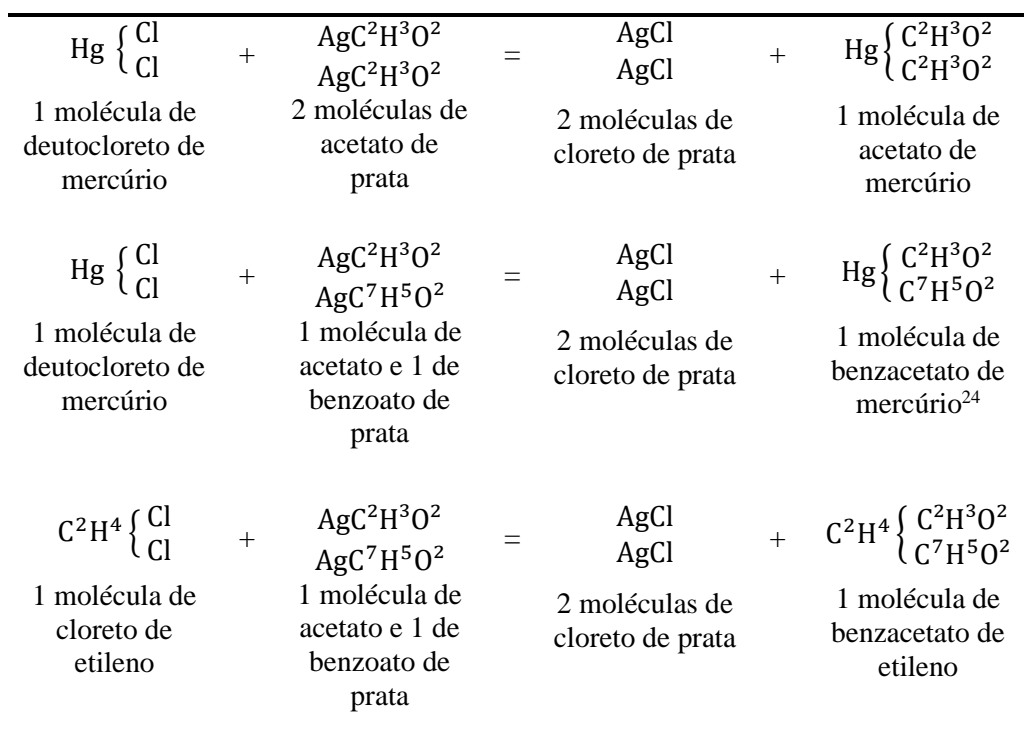
Fonte: Cannizzaro (1858, p. 363).

Os dados da Tabela 25 permitem comparar as reações de radicais metálicos mono- e biatômicos (Ag e Hg) e também as reações destes com as dos radicais orgânicos (etila e etileno). Cannizzaro prossegue nessa comparação e propõe em seguida uma previsão: sabendo da existência de compostos de etileno com dois resíduos de ácidos orgânicos diferentes, como o benzacetato de etileno<sup>23</sup>, ele supõe a possibilidade da formação de compostos análogos com radicais metálicos biatômicos – ou seja, benzacetato de zinco, ou benzacetato mercúrico, etc. Essa possibilidade é ilustrada na Tabela 26, na qual Cannizzaro mostra três reações. Na primeira, uma molécula de deutocloreto de mercúrio reage com duas de acetato de prata, formando uma única molécula de acetato mercúrico. Na segunda reação, uma molécula de deutocloreto de mercúrio reage com duas moléculas diferentes: uma de acetato de prata e uma de benzoato de prata; dessa forma, como

<sup>23</sup> Na nomenclatura atual, esse composto corresponderia ao 2-acetiloxietilbenzoato.

produto se forma uma molécula na qual o radical biatômico mercúrico aparece combinado com dois radicais monoatômicos orgânicos, um benzoato e um acetato, a qual recebe a denominação benzacetato de mercúrio. A terceira reação é o análogo da segunda, envolvendo o radical orgânico etileno em lugar do radical mercúrico. Aqui, uma molécula de cloreto de etileno reage com acetato de prata e benzoato de prata, resultando no benzacetato de etileno.

Tabela 26 - Possível formação do benzacetato de mercúrio, de maneira análoga à formação do benzacetato de etileno



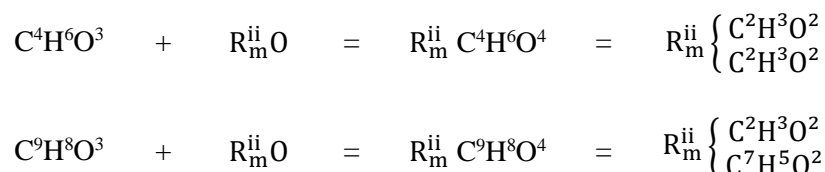
Fonte: Cannizzaro (1858, p. 363).

Cannizzaro generaliza as reações de formação de compostos com dois resíduos de ácidos orgânicos diferentes na mesma molécula, os quais poderiam ser formados a partir de anidridos de ácidos. Uma vez mais, Cannizzaro (1858, p. 363-364) recorre à analogia:

Assim como com o ácido acético anidro [*i.e.*, *anidrido acético*] e o óxido de um radical metálico biatômico se produzem os acetatos, assim também com o ácido benzacético anidro [*i. e.*, *anidrido benzóico acético*, ou *benzoato de acetila*] serão produzidos os benzacetatos, como indico nas seguintes equações:

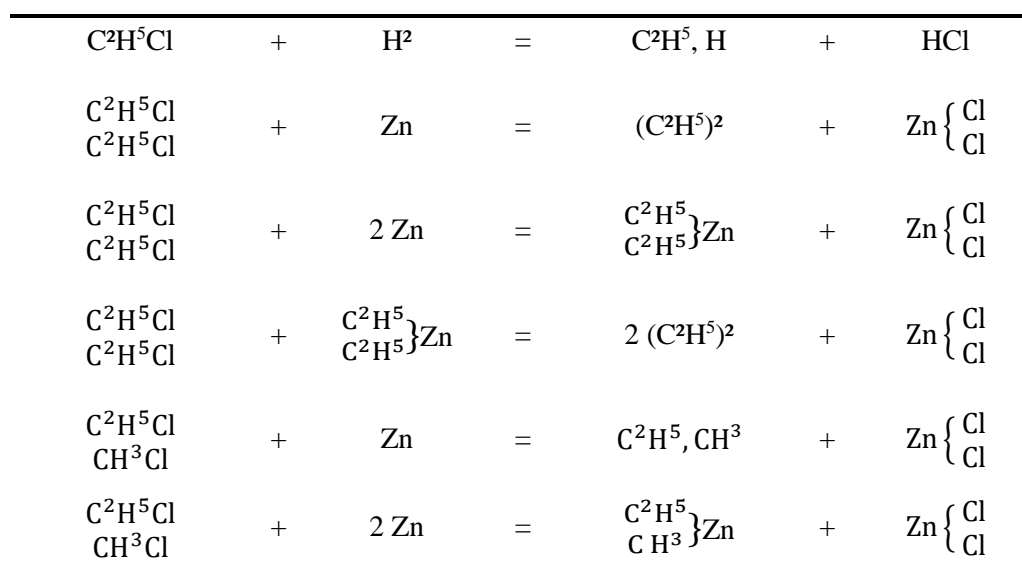
<sup>24</sup> Nas edições italianas do *Sunto* consultadas para a presente tese (1858, 1880 e 1991), este composto foi erroneamente identificado nesta tabela como “benzoato de mercúrio”. Na tradução inglesa de 1911 o composto é identificado corretamente.





Prosseguindo com seu estudo de radicais biatômicos, Cannizzaro apresenta em seguida diversas reações envolvendo compostos orgânicos de zinco. Sua intenção é mostrar como todas elas podem ser interpretadas de maneira consistente admitindo-se que o radical zinco é biatômico, e, portanto, seu peso atômico é 66 e não 33, conforme fora discutido em sua sexta lição. Essas reações estão reunidas na Tabela 27.

Tabela 27 - Reações químicas de compostos orgânicos de zinco



Fonte: Cannizzaro (1858, p. 364).

A última reação exibida na Tabela 27 mostra a formação de um composto de zinco ligado a dois radicais orgânicos diferentes (metila e etila), o qual Cannizzaro reconhece desconhecer se já havia sido produzido. Porém, ele argumenta que, sendo conhecida a existência e caracterizada a fórmula do zinco-etila ( $\left. \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \right\} \text{Zn}$ ), um composto no qual um único átomo de zinco se encontra ligado a dois radicais etila, “ninguém mais negará que serão preparados compostos contendo um único átomo de zinco combinado a dois radicais monoatômicos diferentes” (CANNIZZARO, 1858, p. 364). O químico italiano avança em sua argumentação fazendo outra previsão: a de que

serão preparados compostos em que um átomo de zinco se combina a um radical biatômico etileno ou propileno. Assim, Cannizzaro lança mão de outro recurso destinado ao convencimento de seus alunos e leitores do acerto de suas ideias: ao fazer previsões sobre a síntese e a fórmula de compostos ainda desconhecidos, ele sugere que sua abordagem é frutífera; a eventual confirmação de suas previsões poderia então ser entendida como confirmação experimental de suas ideias.

Após explorar o comportamento dos radicais metálicos mono- e biatômicos em relação a ácidos monobásicos como o HCl, o ácido acético, o ácido azótico e outros vistos nesta lição, Cannizzaro se propõe a discutir as reações envolvendo os chamados ácidos bibásicos, ou seja, aqueles de fórmula geral  $H^2Y$ . Estando ligado igualmente a dois átomos de hidrogênio, o radical Y é portanto biatômico eletronegativo; isso significa que os radicais dos ácidos bibásicos podem se combinar a dois radicais metálicos monoatômicos (como prata, por exemplo) e podem ser substituídos por dois átomos monoatômicos de halogênios (como cloro). Algumas reações de dupla decomposição envolvendo um ácido bibásico – no caso, o ácido sulfúrico,  $H^2SO^4$  – e seus sais são fornecidas por Cannizzaro e reproduzidas aqui na Tabela 28.

Tabela 28 - Reações de dupla decomposição envolvendo ácido sulfúrico e sulfato de prata

<b>Dupla decomposição do ácido sulfúrico hidratado, <math>H^2SO^4</math></b>	
<b>com monocloretos <math>R_m^i Cl</math></b>	<b>com os bicloretos <math>R_m^{ii} Cl^2</math></b>
$\begin{array}{c} NaCl \\ NaCl \end{array} + H^2SO^4 = \begin{array}{c} HCl \\ HCl \end{array} + Na^2SO^4$	$Hg \left\{ \begin{array}{c} Cl \\ Cl \end{array} \right. + H^2SO^4 = \begin{array}{c} HCl \\ HCl \end{array} + HgSO^4$
$\begin{array}{c} NaCl \\ NaCl \end{array} + Ag^2SO^4 = \begin{array}{c} AgCl \\ AgCl \end{array} + Na^2SO^4$	$Hg \left\{ \begin{array}{c} Cl \\ Cl \end{array} \right. + Ag^2SO^4 = \begin{array}{c} AgCl \\ AgCl \end{array} + HgSO^4$
$\begin{array}{c} C^2H^5Cl \\ C^2H^5Cl \end{array} + Ag^2SO^4 = \begin{array}{c} AgCl \\ AgCl \end{array} + (C^2H^5)^2SO^4$	$C^2H^4 \left\{ \begin{array}{c} Cl \\ Cl \end{array} \right. + Ag^2SO^4 = \begin{array}{c} AgCl \\ AgCl \end{array} + C^2H^4SO^4$

Fonte: Cannizzaro (1858, p. 365).

Na Tabela 28 é possível observar como o radical biatômico sulfato sempre se combina com dois radicais monoatômicos eletropositivos (H, Na, Ag ou etila,  $C^2H^5$ ) ou com um radical biatômico eletropositivo (Hg ou etileno,  $C^2H^4$ ) ao formar os compostos.

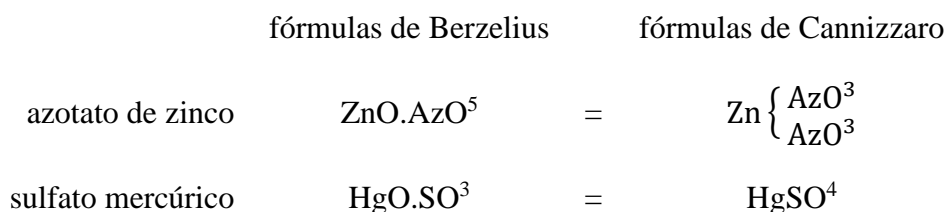
Para finalizar seu opúsculo, Cannizzaro procura sumarizar suas ideias comparando as fórmulas por ele propostas para os oxissais – isto é, os sais de ácidos que contêm oxigênio, como os ácidos sulfúrico, azótico, acético, etc. – com aquelas propostas por Berzelius e Gerhardt. As

fórmulas dependiam do entendimento sobre os átomos, suas combinações, os critérios para determinação dos pesos atômicos – enfim, elas resultavam de uma série de compromissos teóricos e experimentais, daí sua importância nesse contexto. Cannizzaro resume suas comparações em quatro pontos, que analisamos a seguir.

O primeiro ponto é:

Todas as fórmulas atribuídas por Berzelius aos oxissais dos radicais metálicos biatômicos são iguais àsquelas propostas por mim, seja o ácido monobásico ou bibásico; todos esses oxissais contêm, em cada uma de suas moléculas, os elementos correspondentes a uma molécula inteira de óxido e a uma [molécula] inteira de ácido anidro (CANNIZZARO, 1858, p. 366).

Para compreender esse ponto, é preciso considerar que, no sistema dualista de Berzelius, um oxissal seria constituído por um óxido metálico associado a um ácido anidro (o qual corresponde ao que hoje é chamado de anidrido de ácido). Tomando como exemplos de oxissal de ácido monobásico o azotato de zinco, e de oxissal de ácido bibásico o sulfato mercúrico, sendo ambos os radicais metálicos (zinco e mercúrico) biatômicos, pode-se verificar a afirmação de Cannizzaro:

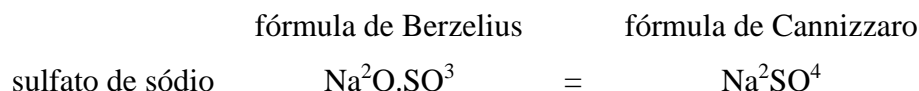


Observa-se, nas fórmulas propostas por Berzelius, que uma molécula dos oxissais contém uma molécula de óxido do radical metálico ( $ZnO$ ;  $HgO$ ) e uma molécula de anidrido de ácido ( $AzO^5$ , o anidrido do ácido azótico;  $SO^3$ , o anidrido do ácido sulfúrico). Considerando o total de átomos de cada elemento nas moléculas, vê-se que há correspondência com as fórmulas de Cannizzaro.

O segundo ponto é:

Também correspondem às fórmulas propostas por mim aquelas de Berzelius para todos os sulfatos e sais análogos, introduzindo-se a modificação proposta por Regnault de considerar a quantidade de metal contida nas moléculas de sulfatos de potássio, prata, mercurioso e cuproso igual a dois átomos, e aquela de metal contida nas moléculas dos sulfatos mercúrico, plúmbico, de zinco, cálcio, bário, etc., igual a um único átomo (CANNIZZARO, 1858, p. 366).

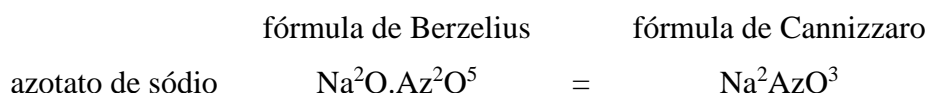
A comparação entre as fórmulas de Berzelius e Cannizzaro para um sulfato de radical biatômico já foi feita acima, com o caso do sulfato mercúrico. Um exemplo de sulfato de radical metálico monoatômico é dado a seguir, podendo-se observar a correspondência entre as fórmulas:



O terceiro ponto destacado por Cannizzaro é:

As fórmulas que proponho para os oxissais de ácidos monobásicos de potássio, sódio, prata, hidrogênio, etila e todos os outros radicais monoatômicos análogos são iguais à metade das fórmulas propostas por Berzelius e modificadas por Regnault, isto é, todas essas moléculas contêm os componentes de meia molécula de ácido anidro e de meia [molécula] de óxido metálico (CANNIZZARO, 1858, p. 366).

Pode-se entender esse comentário tomando como exemplo de oxissal de um ácido monobásico com um radical monoatômico o azotato de sódio. A comparação a seguir mostra a fórmula de Cannizzaro como tendo a metade dos átomos da fórmula de Berzelius:



Como visto no primeiro ponto, Berzelius concebia um oxissal como sendo formado por um óxido metálico (neste caso,  $\text{Na}^2\text{O}$ ) e um anidrido de ácido (neste caso,  $\text{Az}^2\text{O}^5$ ). Porém, para Cannizzaro, a fórmula seria  $\text{Na}^2\text{AzO}^3$ , que numa interpretação “matemática” corresponderia a metade da molécula do óxido metálico ( $\text{NaO}^{1/2}$ ) somada a metade da molécula do anidrido de ácido ( $\text{AzO}^{5/2}$ ).

O quarto e último ponto é:

As fórmulas de Gerhardt coincidem com as que proponho somente para os sais de potássio, sódio, prata, hidrogênio, metila, e de todos os demais radicais monoatômicos, mas não para aqueles de zinco, chumbo, cálcio, bário, e dos outros protóxidos metálicos, pois Gerhardt quis considerar todos os metais como análogos ao hidrogênio, o que já demonstrei ser errôneo (CANNIZZARO, 1858, p. 366).

Cannizzaro já havia mencionado na quarta lição que Gerhardt errava ao supor que todas as moléculas dos corpos simples eram formadas por dois átomos iguais, e mostrou na sexta lição as diferenças entre os radicais mono- e biatômicos. A suposição de Gerhardt levava a fórmulas diferentes das de Cannizzaro para os compostos de radicais biatômicos.

Cannizzaro encerra seu *Sunto* afirmando que suas próximas lições tratavam de outras questões, como a constituição de óxidos, outras classes de radicais poliatômicos, constituição de ácidos e sais, etc., e promete fazer outro resumo dessas lições em outra carta – a qual, até onde foi possível apurar, nunca foi publicada.

Não é preciso lamentar que não se conheça a sequência das lições de Cannizzaro: o conteúdo dessas oito primeiras lições permite vislumbrar seu talento para a organização do conhecimento químico e para expô-lo de maneira clara a seus alunos, recorrendo a recursos destinados a favorecer a aprendizagem. Porém, a riqueza da exposição de Cannizzaro não haveria de ficar restrita a seus alunos ou ao público leitor do periódico *Nuovo Cimento*, no qual foi publicado originalmente o *Sunto*. Ao distribuir cópias de seu opúsculo aos químicos de vários países reunidos no Congresso de Karlsruhe em 1860, Cannizzaro estava lançando sementes que haveriam de germinar na forma de novos rumos para a química. Assim, o próximo capítulo trata desse Congresso e suas consequências.

## CAPÍTULO 4 – O CONGRESSO DE KARLSRUHE

### 4.1. A química no século XIX

Em meados do século XIX, a química se tornava, cada vez mais, uma disciplina de difícil discussão, como consequência da heterogênea linguagem escrita e falada pelos cientistas acerca dos compostos químicos (POLO, 2010a). Como observado por Mönnich (2010), surgiram impasses a partir das bases da química de Lavoisier e a consequente introdução de novas nomenclaturas, tornando a comunicação entre os químicos uma tarefa complexa. Em especial, a multiplicidade de fórmulas então utilizadas, causada pela ausência de consenso em torno de algumas questões fundamentais, gerava confusão entre aqueles que desejavam se iniciar no estudo dessa ciência. Além disso, existiam controvérsias entre atomistas e antiatomistas. Embora a teoria atômica quantitativa de Dalton tenha sido relativamente bem aceita por seu teor empirista, as dificuldades para se investigar como os átomos se combinam e se organizam geravam dúvidas e controvérsias (OKI, 2009; MÖNNICH, 2010).

A Tabela 29 resume alguns acontecimentos relacionados à química europeia nas primeiras décadas do século XIX, e pretende servir como uma linha do tempo para auxiliar a compreensão do contexto em que se inseriu o Congresso de Karlsruhe, no qual Cannizzaro encontrou importante audiência para seu *Sunto*.

Tabela 29- Alguns acontecimentos relacionados à química europeia de 1800 a 1860

(Continua)

Ano	Acontecimento
1800	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alessandro Volta comunica a construção da pilha elétrica</li> <li>• 30 elementos químicos são conhecidos</li> </ul>
1801	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Lei das pressões parciais de Dalton</li> </ul>
1802	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gay-Lussac publica a relação entre o volume e a temperatura de uma massa gasosa, descrita em 1780, mas não publicada por Jacques Alexandre César Charles</li> </ul>
1803	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Lei de Dalton das proporções múltiplas</li> </ul>
1803-08	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dalton enuncia e desenvolve a teoria atômica quantitativa, tomando como referência o peso atômico do hidrogênio como sendo igual a 1</li> </ul>
1803-28	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Primeiras tabelas de pesos atômicos</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Berzelius isola 4 elementos químicos</li> </ul>

Tabela 29 - Alguns acontecimentos relacionados à química europeia de 1800 a 1860  
(Conclusão)

Ano	Acontecimento
1807-08	<ul style="list-style-type: none"> <li>Davy isola 6 elementos químicos</li> </ul>
1808	<ul style="list-style-type: none"> <li>Lei das proporções definidas ou proporções constantes de Proust</li> <li>Leis volumétricas de Gay-Lussac</li> </ul>
1809	<ul style="list-style-type: none"> <li>Haüy relaciona a análise química à estrutura cristalina</li> </ul>
1811	<ul style="list-style-type: none"> <li>Avogadro publica sua hipótese, conhecida posteriormente como “hipótese de Avogadro-Ampère”</li> </ul>
1813-14	<ul style="list-style-type: none"> <li>Berzelius introduz um sistema de fórmulas químicas baseado nos símbolos dos elementos – letras iniciais dos nomes latinos – e números sobrescritos</li> </ul>
1813	<ul style="list-style-type: none"> <li>Wollaston propõe o uso de pesos equivalentes</li> </ul>
1814	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ampère enuncia a hipótese de Avogadro de forma independente</li> </ul>
1814-26	<ul style="list-style-type: none"> <li>Berzelius adota o peso atômico do oxigênio como referência (O = 16,00)</li> </ul>
1815-16	<ul style="list-style-type: none"> <li>Prout publica sua hipótese de que os pesos atômicos dos elementos conhecidos seriam múltiplos do peso atômico do hidrogênio</li> </ul>
1819	<ul style="list-style-type: none"> <li>Dulong e Petit enunciam sua lei</li> <li>Mitscherlich descreve o isomorfismo</li> </ul>
1826	<ul style="list-style-type: none"> <li>Dumas propõe o método para determinar os pesos moleculares de líquidos</li> </ul>
1827	<ul style="list-style-type: none"> <li>Berzelius introduz o conceito de isomeria</li> <li>Berzelius desenvolve a teoria dualista</li> </ul>
década de 1830	<ul style="list-style-type: none"> <li>O sistema de pesos atômicos de Berzelius é usado como referência</li> <li>Leis da eletrólise de Faraday</li> <li>Dumas introduz a teoria unitária</li> <li>Conflito atomismo-equivalentismo</li> </ul>
década de 1840	<ul style="list-style-type: none"> <li>Gerhardt corrige os pesos atômicos de Berzelius</li> <li>Gerhardt junto com Laurent desenvolvem a teoria unitária e a teoria dos tipos</li> </ul>
1850	<ul style="list-style-type: none"> <li>São conhecidos 58 elementos químicos</li> </ul>
década de 1850	<ul style="list-style-type: none"> <li>Confrontos entre os defensores da teoria dualista e os da teoria unitária</li> </ul>
1850-1860	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ausência de consenso entre os químicos sobre pontos fundamentais (teorias para combinações químicas, determinação de pesos atômicos, fórmulas químicas, diferença entre pesos atômicos e pesos equivalentes, etc.)</li> </ul>
1858	<ul style="list-style-type: none"> <li>Cannizzaro publica <i>Sunto di un corso de filosofia chimica</i></li> <li>Lei dos átomos de Cannizzaro</li> <li>Kekulé contata Weltzien e Wurtz para a realização de um congresso de químicos europeus</li> </ul>
1859	<ul style="list-style-type: none"> <li>São conhecidos 59 elementos químicos</li> </ul>
1860	<ul style="list-style-type: none"> <li>Congresso de Karlsruhe</li> </ul>

Fonte: Traduzido e adaptado de Polo (2010a).

A Tabela 29 fornece um vislumbre da variedade de ideias circulando na química europeia do século XIX. Um grande número de químicos estava estudando caminhos que pudessem guiar a compreensão da constituição do que conhecemos hoje como átomos e moléculas. Algumas

contribuições desse período incluem a pilha elétrica de Alessandro Volta (1745-1827), cuja construção permitiu, na sequência, diversos aportes experimentais e teóricos por Davy e Faraday, tais como o isolamento de diversos elementos químicos até então desconhecidos e as leis da eletrólise. Outros feitos já citados nesta tese foram a quantificação dos átomos por Dalton e as produções de Avogadro e Ampère, que fundamentaram o trabalho de Cannizzaro ao longo do *Sunto* e a determinação dos pesos atômicos e moleculares. Muito influentes foram também a teoria dualista e as contribuições experimentais de Berzelius, bem como os métodos desenvolvidos por Dumas para a determinação das densidades de vapor. Gerhardt, por sua vez, promoveu a correção dos valores de alguns pesos atômicos determinados por Berzelius.

Entretanto, a ausência de consenso em torno de questões fundamentais era percebida como um obstáculo para o desenvolvimento da química. Sobre a situação na década de 1850, o químico prussiano Friedrich August Kekulé (1829-1896) escreveu:

Além das leis das proporções fixas e dos múltiplos de peso, e também de volume nos corpos gasosos, a química ainda não havia descoberto leis exatas... e todas as concepções ditas teóricas eram meros pontos de vista prováveis ou convenientes (KEKULÉ *apud* MANZANO, 2009).

Em 1858, Kekulé já havia denunciado a confusão existente ao citar que a fórmula do ácido acético poderia escrita de 19 maneiras diferentes (Figura 17). Essa situação permitia que qualquer químico orgânico pudesse criar suas próprias fórmulas para melhorar a visibilidade de seu trabalho (POLO, 2010a).



Figura 17- As dezoito fórmulas propostas para o ácido acético segundo Kekulé

$C_4H_4O_4$	. . . . .	empirische Formel.
$C_4H_3O_3 + HO$	. . . . .	dualistische Formel.
$C_4H_3O_4 \cdot H$	. . . . .	Wasserstoffsäure-Theorie.
$C_4H_4 + O_4$	. . . . .	Kerntheorie.
$C_4H_3O_2 + HO_2$	. . . . .	Longchamp's Ansicht.
$C_4H + H_3O_4$	. . . . .	Graham's Ansicht.
$C_4H_3O_2 \cdot O + HO$	. . . . .	Radicaltheorie
$C_4H_3 \cdot O_3 + HO$	. . . . .	Radicaltheorie.
$C_4H_3O_2 \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\} O_2$	. . . . .	Gerhardt. Typentheorie.
$C_4H_3 \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\} O_4$	. . . . .	Typentheorie(Schischkoff) etc.
$C_2O_3 + C_2H_3 + HO$	. . . . .	Berzelius' Paarlingstheorie.
$HO \cdot (C_2H_3)C_2, O_3$	. . . . .	Kolbe's Ansicht.
$HO \cdot (C_2H_3)C_2, O \cdot O_2$	. . . . .	ditto
$C_2(C_2H_3)O_2 \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\} O_2$	. . . . .	Wurtz.
$C_2H_3(C_2O_2) \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\} O_2$	. . . . .	Mendius.
$C_2H_2 \cdot \left. \begin{array}{l} HO \\ HO \end{array} \right\} C_2O_2$	. . . . .	Geuther.
$C_2 \left\{ \begin{array}{l} C_2H_3 \\ O \\ O \end{array} \right\} O + HO$	. . . . .	Rochleder.
$\left( C_2 \frac{H_3}{CO} + CO_2 \right) + HO$	. . . . .	Persoz.
$C_2 \left\{ \begin{array}{l} C_2 \left\{ \begin{array}{l} O_2 \\ H \end{array} \right\} \\ H \\ H \\ H \end{array} \right\} O_2$	. . . . .	Buff.

Fonte: A Kekulé, *Lehrbuch der Organischen Chemie* (1861).

Diante desse quadro, surgiu a iniciativa de reunir os maiores expoentes da química em um congresso no qual fossem tomadas decisões acerca de assuntos-chave para o esclarecimento de diversas controvérsias, e assim chegar a um consenso (MANZANO, 2009).

#### 4.2. Objetivo e organização do Congresso de Karlsruhe

Com essa intenção aconteceu o primeiro Congresso Internacional de Química de 3 a 5 de setembro de 1860 em Karlsruhe, no sudoeste da Alemanha. A realização do evento, que se tornou um marco acadêmico, se deveu especialmente aos esforços de três professores de química: Kekulé, Karl Weltzien (1813-1870) e Charles Adolphe Wurtz (1817-1884) (MÖNNICH, 2010).

A iniciativa partiu de Kekulé, que na época era professor de Química da Universidade de Gent, na Bélgica. Ele acreditava que um congresso internacional de químicos poderia auxiliar na definição dos conceitos de átomos, moléculas, basicidade, bem como dar uniformidade à notação química de fórmulas e à nomenclatura. Seu entusiasmo pode ser percebido no seguinte fragmento de uma carta endereçada a Weltzien:

Gent (Bélgica), 14 de março de 1860.

Caro amigo!

Fiquei encantado ao ver em sua valiosa carta que você não esqueceu a ideia do Congresso Internacional de Químicos e que já escreveu para Wurtz e Hofmann. Eu havia falado sobre isso com Wurtz por ocasião de minha última estada em Paris. Na época, ele estava, por assim dizer, apaixonado pela causa e vejo isso com prazer. (...) Wurtz é, na minha opinião, a personalidade certa quando ele assume a liderança. (...) Já que Hofmann não quer ceder a isso. Ele nunca tomou a iniciativa em teoria, então, não é mais do que justo que agora ele a deixe para outros (KEKULÉ *apud* ANSCHUTZ, 1929, p. 183-184).

O texto revela que, originalmente, August Wilhelm von Hofmann (1818-1892) estava cotado para assumir a liderança da organização do congresso, entretanto não levou adiante a ideia e, assim, Kekulé, Weltzien e Wurtz tomaram a frente do projeto. Em outro fragmento da mesma carta, Kekulé expressa sua maior preocupação em relação ao congresso:

Quanto à minha humilde personalidade, já que você está propondo que nós e Wurtz tomemos a primeira iniciativa, fico feliz em aceitar, em tal companhia, a responsabilidade e a honra disso. (...) Sou humilde o suficiente para me considerar um 'pioneiro', e arrogante o suficiente para pensar que posso ser útil (...). Tenho alguns petiscos teóricos na manga que podem ser úteis, para levantar algumas questões e para colocar algumas coisas incoerentes em pauta. O que mais me preocupa é a questão de saber se os grandes senhores da ciência: Liebig, Rose, Mitscherlich, Bunsen, etc. se prestam a isso. Este último não pode ser descartado

se o assunto ocorrer em Karlsruhe, e nisso vejo uma das principais vantagens desse lugar como ponto de encontro, que eu, pessoalmente, (...) acho mais agradável do que qualquer outro. Embora seja improvável que os três primeiros adicionem muita confusão às negociações, seu halo pode ajudar a colocar as coisas sob uma luz melhor (KEKULÉ *apud* ANSCHUTZ, 1929, p. 184).

Kekulé não estava certo, naquele momento, se os maiores expoentes da química europeia estariam dispostos a discutir os temas então candentes. Pois, de certa forma, seria contraproducente preparar um congresso para unificar as teorias químicas se os participantes não aceitassem ser contrariados em relação a suas próprias concepções.

Dando continuidade ao planejamento do congresso, Kekulé escreveu para diversos químicos do continente europeu para averiguar se eles estariam dispostos a participar. Uma das respostas animadoras veio de Liebig:

Munique, 21 de abril de 1860.

Meu caro amigo!

O que você está planejando é uma compreensão útil, na verdade muito necessária, e desejo fervorosamente que os químicos produtivos e influentes com quem você entrou em contato cheguem a um acordo sobre os termos básicos, a notação e a forma como as fórmulas são escritas. Há uma diferença e confusão nesses assuntos, o que torna o estudo extremamente difícil. (...) [E] não hesito em assinar nenhuma das decisões que foram tomadas com antecedência (LIEBIG *apud* ANSCHUTZ, 1929, p. 188).

A resposta de Liebig foi muito positiva, visto que seu eventual desinteresse fora considerado anteriormente como um possível obstáculo ao sucesso do evento. Parece claro que existia, por parte de alguns químicos, um sentimento de que a química no século XIX precisaria ser unificada. Porém, outros químicos não receberam tão bem o convite para a conferência, como foi o caso de Herman Kolbe (1818-1884). Sua opinião foi manifestada em carta endereçada a Weltzien:

Caro Sr. Colega!

Em resposta à sua carta de ontem, só posso expressar minha total concordância com ela. Que seria altamente desejável se houvesse concordância entre os químicos sobre os pontos que você indicou. Mas para expressar minha opinião com franqueza, nenhum ponto no tempo me parece mais inadequado do que o presente. É de se prever que em um congresso a ser convocado, o ponto de vista químico introduzido por Gerhardt e Williamson, no qual Wurtz, Kekulé, Limpricht e outros fizeram suas apostas, dominará [a opinião] e será a palavra final para todas as resoluções. Esses e outros motivos me impedem de cumprir o seu desejo (KOLBE *apud* ANSCHUTZ, 1929, p. 188).

Kolbe acreditava que o congresso de Karlsruhe seria improdutivo pelo fato de que sua convocação partira de Kekulé e Wurtz. Em sua visão, quem daria a palavra final sobre todas as questões seriam os químicos que encabeçaram o evento e, portanto, não valeria a pena participar. De fato, Kolbe não tomou parte na conferência. Outros químicos também não aceitaram muito bem a ideia. Na França, um dos químicos de maior renome, Pierre Eugène Marcellin Berthelot (1827-1907), era contrário ao acontecimento do congresso. Apesar disso, segundo o próprio Kekulé, a maior parte dos químicos franceses apoiava sua realização. Isso pode ser observado na própria lista de participantes da conferência, na qual se registrou que a segunda maior delegação, após a alemã, foi justamente a francesa.

Anschutz (1929) aponta que as cartas endereçadas a todos os países tinham estrutura semelhante. Entre as poucas coisas que eram modificadas de um país a outro estava o remetente da carta, pois foi escolhido, dentre os membros do secretariado do congresso, um remetente para cada país. A carta dirigida aos químicos alemães dizia:

Karlsruhe, 10 de julho de 1860.

Senhor N. N.

A química chegou a um ponto em que parece conveniente aos abaixo-assinados iniciar uma união em alguns dos pontos mais importantes, reunindo o maior número possível de químicos que atuam na ciência e são chamados a ensiná-la. Os abaixo-assinados, portanto, tomam a liberdade de convidar todos os seus colegas, que têm o direito de votar em nossa ciência devido à sua posição e ao seu trabalho, para um encontro internacional. Na opinião dos abaixo-assinados, tal reunião não seria capaz de tomar decisões geralmente vinculativas, mas uma discussão detalhada poderia eliminar muitos mal-entendidos, em particular um acordo sobre os seguintes pontos principais poderia ser facilitado: definição mais precisa dos termos denotados pelas expressões: átomo, molécula, equivalente, atomicidade, basicidade, etc.; investigação do verdadeiro equivalente dos corpos e suas fórmulas; iniciação de uma designação consistente e uma nomenclatura mais racional. Embora não se espere que a assembleia que pretendemos constituir consiga conciliar completamente os vários pontos de vista, os abaixo-assinados estão profundamente convencidos de que pode ser possível desta forma, pelo menos nas questões mais importantes, preparar para o acordo há muito desejado. Finalmente, poderia ser nomeada uma comissão que teria a tarefa de dar seguimento às questões levantadas, e especificamente as academias e outras sociedades eruditas, que tenham à sua disposição os meios necessários para dar o seu contributo para a resolução das questões acima referidas.

A assembleia se reunirá em 3 de setembro de 1860 em Karlsruhe.

Nosso Colega Weltzien assumiu as funções de diretor administrativo até a constituição definitiva da assembleia e abrirá a mesma como tal no dia mencionado às 9h da manhã.

Solicita-se com urgência aos senhores que pretendem comparecer à reunião que o comuniquem o mais breve possível, para que possa escolher o local de acordo com o tamanho da reunião.

Finalmente, os abaixo assinados pedem aos destinatários desta circular que cooperem para garantir que ela seja divulgada adequadamente entre seus amigos científicos, de modo que a evasão de um estudioso legítimo cujo convite acidentalmente omitimos de nossa parte seja evitada tanto quanto possível.

v. Babo. Balard. Beketoff. Boussingault. Brodie. R. Bunsen. Bussy. Cahours. Cannizzaro. St. Claire Deville. Dumas. Engelhardt. O. L. Erdmann. v. Fehling. Frankland. Fremy. Fritzsche. Hlasiwetz. A. W. Hofmann. Kekulé. H. Kopp. J. v. Liebig. Malaguti. Marignac. E. Mitscherlich. Odling. Pasteur. Payen. Pebal. Peligot. Pelouze. Piria. Regnault. Roscoe. A. Schrötter. Socoloff. Staedeler. Stas. Ad. Strecker. C. Weltzien. H. Will. Al. Williamson. F. Wöhler. Ad. Wurtz. Zinin. (*apud* ANSCHUTZ, 1929, p. 193-194.)

A carta revela uma preocupação significativa com o avanço e a consolidação da química como ciência. Ela propunha que o congresso tivesse seu foco em discutir pontos cruciais para a área, e para isso era necessário atrair um número substancial de profissionais atuantes e envolvidos no ensino da química. O texto da carta inclui um convite aberto a todos os profissionais que pudessem comparecer, e não somente àqueles para quem fora originalmente endereçada. Portanto, o intuito era reunir o maior número possível de químicos.

Os objetivos e metas do congresso estavam explicitados na carta, que ratificava a urgência em resolver, por comum acordo, as diferenças sobre os termos “átomo, molécula, equivalente, atonicidade, basicidade, etc.”, bem como promover a “investigação do verdadeiro equivalente dos corpos e suas fórmulas; [e a] iniciação de uma designação consistente e uma nomenclatura mais racional”.

Embora houvesse inquietações, os organizadores deixavam claro que o congresso não poderia “deliberar em nome de todos”, nem “aprovar resoluções às quais todos deve[sse]m obedecer”. A lista de participantes é extensa: cerca de 140 químicos compareceram, incluindo vários futuros vencedores do Prêmio Nobel, para ajudar a resolver os desafios citados por meio de uma discussão livre e profunda (GADE, 2019; NYE, 1984).

### 4.3. Os organizadores do Congresso de Karlsruhe

#### 4.3.1 Kekulé

Kekulé (Figura 18) nasceu em Darmstadt no dia 7 de setembro de 1829. Em virtude de sua facilidade para a matemática e desenho, ingressou na Universidade de Giessen em 1847 com a intenção de estudar arquitetura. Por meio das palestras ministradas na universidade por Liebig, Kekulé foi atraído pela química, apesar da oposição de sua família diante de seu desejo de mudar de curso (GOODMAN, 1942).

Figura 18- Retrato de Friedrich August Kekulé



Fonte: Bensaude-Vincent; Stengers (1996).

Em 1849, Kekulé foi autorizado a retornar à Universidade de Giessen para estudar química. Entre 1851 e 1852, estudou em Paris com mestres como Dumas e Wurtz, e se tornou amigo particular de Gerhardt (BENSAUDE-VINCENT; STENGERS, 1996). Obteve em 15 de julho de 1852 o grau de Doutor em Filosofia em Giessen (GOODMAN, 1942).

Nos anos seguintes, trabalhou em Londres como assistente de pesquisa de John Stenhouse (1809-1880), ao mesmo tempo em que desenvolvia sua teoria da estrutura molecular (BENSAUDE-VINCENT; STENGERS, 1996). Publicou pela primeira vez em 1854, de maneira totalmente individual, seu trabalho intitulado *Valence in Organic Compounds* (GOODMAN,

1942; NAGENDRAPPA, 2001). Kekulé deixou Londres para trabalhar em um laboratório privado em Heidelberg, no qual fez alguns de seus trabalhos mais importantes, como seu estudo sobre o fulminato de prata.

Uma das anedotas mais famosas da química relata que Kekulé teve sonhos sobre a teoria estrutural das moléculas orgânicas e a estrutura do benzeno (GOODMAN, 1942; NAGENDRAPPA, 2001, ROCKE, 2010). Durante o *Benzofest*, uma celebração em homenagem ao trabalho de Kekulé em seu sexagésimo aniversário em 1889, o químico alemão citou em seu discurso de abertura como teria sido um desses “sonhos”:

Durante minha estada em Londres, residi por um tempo considerável em *Clapham Road*, no bairro de Common (...). Numa bela noite de verão, eu voltava no último ônibus... Caí num devaneio, e os átomos saltitavam diante dos meus olhos! Até então, quando esses seres diminutos apareciam para mim, eles sempre estiveram em movimento, mas até aquele momento eu nunca havia sido capaz de discernir a natureza de seu movimento. Agora, porém, vi como, frequentemente, dois átomos menores se uniam para formar um par; como um maior abraçou dois menores; como os ainda maiores seguravam três ou até quatro dos menores; enquanto o todo continuava girando em uma dança vertiginosa. Vi como os maiores formavam uma corrente, arrastando os menores atrás deles, mas apenas nas pontas da corrente (...). O grito, “Clapham Road!”, do condutor do ônibus me despertou do meu sonho, mas dediquei parte da noite a colocar no papel os esboços dessas formas. Esta foi a origem da teoria estrutural (KEKULÉ *apud* NAGENDRAPPA, 2001, p. 4).

Logo após a publicação da teoria estrutural, Kekulé se tornou professor em Gent, na Bélgica, período em que desenvolveu sua teoria sobre a estrutura do benzeno, divulgada em 1865 (GOODMAN, 1942). A esse respeito, Kekulé descreveu outro de seus sonhos:

(...) eu estava sentado escrevendo, mas o trabalho não avançava; meus pensamentos estavam em outro lugar. Virei minha cadeira para o fogo e cochilei. Mais uma vez os átomos estavam saltando diante dos meus olhos. Desta vez, os grupos menores mantiveram-se modestamente em segundo plano. Meu olhar, tornado mais aguçado por repetidas visões desse tipo, podia agora distinguir estruturas maiores, de conformação múltipla: longas fileiras, às vezes mais ajustadas umas às outras; todos girando e se retorcendo em movimento de cobra. Mas olhe! O que foi isso? Uma das cobras agarrou sua própria cauda, e a forma girou zombeteiramente diante de meus olhos. Como por um relâmpago eu acordei; e desta vez também passei o resto da noite trabalhando nas consequências da hipótese (KEKULÉ *apud* NAGENDRAPPA, 2001, p. 4).

Rocke (2010) destaca que não há como comprovar se esses “sonhos” realmente ocorreram. Independentemente disso, o tom do discurso de Kekulé, ao citar tais sonhos, ressalta a ideia de que a ciência não é feita de grandes descobertas repentinas, mas pelo esforço diário, avançando por

meio de pequenos passos em busca do desconhecido. Sua mensagem procura enfatizar a importância do trabalho árduo e da perseverança na pesquisa científica.

A partir do outono de 1867, Kekulé tornou-se professor da Universidade de Bonn, onde trabalhou como professor de química e tecnologia, e na área geológica. Sua saúde, já fragilizada pelas poucas horas de descanso, piorou por volta de 1876 com a progressão de um quadro de surdez, embora sua memória e capacidade mental se mantivessem em boa forma. Kekulé morreu em 13 de julho de 1896 em Bonn, deixando um importante legado para a química – no qual a organização do Congresso de Karlsruhe certamente se inclui (GOODMAN, 1942; BENSUAUDEVINCENT; STENGERS, 1996).

#### 4.3.2 Wurtz

Wurtz (Figura 19) nasceu em Estrasburgo em 26 de novembro de 1817, mas passou os primeiros anos de sua vida em Wolfisheim, uma pequena vila perto da capital da região francesa de Grand Est (SZTEJNBERG, 2021). A partir 1826, frequentou o Ginásio Protestante de Estrasburgo, instituição então conceituada no meio educacional por seu currículo diverso, que integrava música, educação física, ciências e línguas, como o francês e o alemão (WISNIAK, 2005).

Figura 19- Retrato de Charles Adolphe Wurtz



Fonte: Pigeard-Micault (2007).



Em 1834, obteve o grau de *Bachelier ès-Lettres* no Ginásio. Sua vida acadêmica se iniciou na Faculdade de Medicina da Universidade de Estrasburgo após se decidir pela carreira de medicina, contrariando o desejo do seu pai de que estudasse teologia e se tornasse um pastor como ele (WISNIAK, 2005). Pouco tempo depois, se tornou assistente do departamento de química e farmácia. Foi nomeado *Chef des Travaux Chimiques de la Faculté* em 1839, e nesse período escreveu o ensaio *Histoire Chimique de la Bile à l'État Sain et à l'État Pathologique* (PIGEARD-MICAULT, 2007; WISNIAK, 2005).

Em 31 de agosto de 1843, obteve o grau de Doutor em Medicina por sua tese intitulada *Etudes sur l'Albumine et sur la Fibrine*. O doutorado foi defendido com louvor e lhe garantiu honras ao descrever um método para a purificação de albumina solúvel, além de apresentar a diferença entre a albumina do sangue e a do ovo (SZTEJNBERG, 2021; WURTZ, 1844).

Após o doutorado, Wurtz dirigiu-se ao laboratório de Liebig em Giessen, onde recebeu uma carta de recomendação e mudou-se para Paris em 1844, para trabalhar no laboratório de Antoine-Jérôme Balard (1802-1876) na *Faculté des Sciences* (HOLLENDER; ROETHINGER, 2010). Em paralelo a seus trabalhos experimentais, Wurtz realizou a tradução para o alemão do primeiro livro de Gerhardt intitulado *Précis de Chimie Organique*, o qual apresentava um sistema próprio de nomenclatura e classificação de uma série de compostos (WISNIAK, 2005). Em 1845, foi nomeado *préparateur* no laboratório de Dumas na Faculdade de Medicina de Paris, abrindo caminho para que, anos depois, se tornasse professor de química nessa instituição (PIGEARD-MICAULT, 2007).

Entre 1852 e 1853, Wurtz atuou como professor de farmácia e química orgânica como substituto de Dumas. Após a renúncia de Dumas e a morte de Mathieu Orfila (1787-1853), as cátedras de farmácia e química foram unificadas e houve uma reorganização dos títulos, permitindo que Wurtz passasse a ocupar a cátedra de química orgânica da Faculdade de Medicina (HOLLENDER; ROETHINGER, 2010), posto que ocupou de 1853 a 1865.

Ao lecionar o curso de química orgânica, Wurtz logo se tornou um dos professores mais populares entre os alunos. Ainda assim, enfrentou dificuldades em virtude de suas ocupações políticas e administrativas: em um desses episódios, Wurtz foi denunciado por uso ilegal de uma sala como laboratório improvisado, no qual eram treinados químicos e não médicos (PIGEARD-

MICAULT, 2007). Além desse cargo, também foi Presidente do Comitê Consultivo de Higiene, Inspetor Geral dos Liceus e Colégios de Paris e Versalhes, e primeiro titular da cadeira de química orgânica na Sorbonne. Recebeu o título de Cavaleiro da *Legion d'Honneur* em 1850, e mais tarde o de *Grand Officier*. Em 1881 foi eleito “senador imortal” (*i. e.*, vitalício) da Terceira República francesa (HOLLENDER; ROETHINGER, 2010).

Entre as contribuições de Wurtz para o campo da química orgânica destacam-se a síntese da trimetilamina e o desenvolvimento e simplificação dos processos sintéticos para a produção de oxiclureto de fósforo, de neurina, de aldol, de fenol e de ésteres a partir de haletos de alquila e dos sais de prata dos ácidos (WISNIAK, 2005). Além disso, foi um dos poucos estudiosos que apoiaram a entrada de mulheres nos cursos de medicina das universidades europeias (HOLLENDER; ROETHINGER, 2010).

Wurtz se dedicou durante toda a vida para a criação de uma escola de química que, a partir de reformas curriculares, atraiu estudantes e levou seu laboratório a formar muitos cientistas, como: Archibald Scott Couper (1831-1892), Friedrich Konrad Beilstein (1838-1906), Butlerov, James Mason Crafts (1839-1917), Alexandre Leon Etard (1852-1910), Charles Friedel (1832-1899), Joseph Achille Le Bel (1847-1930), Edmund von Lippmann (1857-1940), Adolphe Perrot (1833-1877), Raoul Pictet (1842-1929), Alexander Saytzeff (1841-1910), Hugo Schiff (1834-1915), Bernard Christian Tollens (1841-1918), Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911) e August von Wassermann (1866-1925) (WISNIAK, 2005). Wurtz faleceu em Paris em 12 de maio de 1884.

#### 4.3.3 Weltzien

O organizador local do Congresso de Karlsruhe foi Weltzien (Figura 20), nascido em 8 de fevereiro de 1813 em São Petersburgo e criado na Alemanha a partir dos 10 anos de idade (GADE, 2019). Weltzien se doutorou em medicina em 1835 e posteriormente foi aluno de Friedrich Wöhler (1800-1882) e de Mitscherlich em Berlim. Tornou-se professor na Escola Politécnica de Karlsruhe em 1841, vindo a ser chefe do Departamento de Química dessa instituição a partir de 1850 (MÖNNICH, 2010; NIPPERT, 2016).

Figura 20- Retrato de Carl Weltzien



Fonte: Mönnich (2010).

Sua paixão pela disciplina, e a reputação bem estabelecida na época, proporcionaram grande avanço para o ensino e pesquisa em química ao criar um bem equipado laboratório em Karlsruhe – o qual serviu como protótipo para a construção de outros laboratórios universitários da época, a exemplo do laboratório de Bunsen em Heidelberg (KIT, 2010; REMANE; GIRNUS, 2013). Embora não seja tão conhecido quanto Kekulé e Wurtz, Weltzien publicou trabalhos sobre compostos de amônio, produtos de decomposição da ureia, química da pólvora, abastecimento urbano de água, além de contribuições para a mineralogia (NIPPERT, 2016; CONSTABLE, 2019). Dispensado de suas funções em 1868 devido a problemas de saúde, Weltzien veio a falecer em 14 de novembro de 1870 (NIPPERT, 2016).

#### **4.4. Discussões do Congresso de Karlsruhe**

A reconstituição dos eventos ocorridos durante o Congresso de Karlsruhe é prejudicada pela indisponibilidade de documentos importantes. Segundo Hartley (1966), todos os documentos escritos que relatavam as assembleias e discussões do congresso foram destruídos por bombardeios durante a Segunda Guerra Mundial. As informações disponíveis hoje sobre o congresso provêm de um resumo feito por Wurtz e mantido por Kekulé, o qual foi posteriormente divulgado em uma

biografia deste último (ANSCHUTZ, 1929). Esses registros incluem todas as notas de Kekulé em relação à sua fala inicial e detalhes da organização do congresso (HARTLEY, 1966; ANSCHUTZ, 1929).

Embora seja estimado o número aproximado de 140 participantes, a lista de presença que foi preservada contém apenas 127 assinaturas, com representantes de diversos países europeus e do México (Tabela 30).

Tabela 30- Lista corrigida por Wurtz com os nomes dos químicos presentes no congresso de Karlsruhe

<b>País</b>	<b>Participantes</b>
Alemanha	Babo, Baeyer, Becker, Beilstein, Bibra, Boeckmann, Braun, Bunsen, Carius, Erdmann, Erlenmeyer, Fehling, Finck, Finckh, Frankland, Fresenius, Geiger, Gorup-Besanez, Grimm, Guckelberger, Gundelach, Hallwachs, Heeren, Heintz, Hirzel, Hoffmann, Kasselman, Keller, Klemm, Knop, Kopp, Kuhn, Landolt, Lehmann, Ludwig, Mendius, Meyer, Mühlhäuser, Muller, Naumann, Nessler, Neubauer, Petersen, Quinke, Scherer, Schiel, Schmidt, Schneyder, Schroeder, Schwarzenbach, Seubert, Strecker, Streng, Weltzien, Will, Winkler e Zwenger
Áustria	Folwarezny, Hlasiwetz, Lang, Lieben, Pebal, Wertheim e Schneider
Bélgica	Donny, Kekulé e Stas
Espanha	Torres Muñoz de Luna
França	Béchamp, Boussingault, Dumas, Friedel, Gautier, Grandeau, Jacquemin, Kestner, Le Canu, Nicklès, Oppermann, Persoz, Reichauer, Riche, Scheurer-Kestner, Schlagdenhaussen, Schneider, Schützenberger, Thénard, Verdét e Wurtz
Grã-Bretanha	Abel, Anderson, Apjohn, Crum Brown, Daubeny, Duppa, Foster, Gladstone, Griffeth, Guthrie, Müller, Noad, Normandy, Odling, Roscoë, Schickendantz e Wanklyn
Itália	Cannizzaro e Pavesi
Rússia e Polônia	Borodin, Mendeleev, Lesinski, Natanson, Sawitsch, Schischkoff e Zinin
Suécia	Bahr, Berlin, Blomstrand e Gilbert
Suíça	Bischoff, Brunner, Marignac, Planta, Schiff e Wislicenus
México	Posselt

Tabela 30 - Lista coligida por Wurtz com os nomes dos químicos presentes no congresso de Karlsruhe

		(Conclusão)
País	Participantes	
Portugal	M. de Carvalho <sup>25</sup>	

Fonte: Adaptado de Polo, (2010a).

Na abertura do Congresso, Weltzien, na condição de anfitrião e membro da comissão organizadora, pronunciou um discurso no qual afirmava que, embora aquele fosse semelhante a outros congressos realizados em anos recentes, apresentava diferenças:

Pela primeira vez, os representantes de uma única e, de fato, a mais nova Ciência Natural, se reuniram. Esses representantes pertencem, no entanto, a quase todas as nacionalidades. Podemos ser de diferentes origens étnicas e falar línguas diferentes, mas estamos relacionados por especialidade profissional, somos vinculados por interesse científico e estamos unidos pelo mesmo desígnio. Estamos reunidos com o objetivo específico de tentar iniciar a unificação em torno de pontos de interesse vital para nossa bela ciência. Devido ao desenvolvimento extraordinariamente rápido da química, e especialmente devido ao acúmulo maciço de materiais factuais, os pontos de vista teóricos dos pesquisadores e os meios de expressão, tanto em palavras quanto em símbolos, começaram a divergir mais do que é conveniente para o entendimento mútuo, e, especialmente, *mais do que é adequado para instrução*. Considerando a importância da química para outras ciências e sua indispensabilidade para a tecnologia, parece extremamente desejável e aconselhável lançar nossa ciência de uma forma mais rigorosa, para que seja possível comunicá-la de maneira relativamente mais concisa. Para conseguir isso, não devemos ser constrangidos a apenas revisar vários pontos de vista e convenções de escrita, cuja variedade oferece pouca importância; e não devemos ser sobrecarregados com uma nomenclatura que, em vista de uma infinidade de símbolos desnecessários, carece de qualquer base racional e que, para piorar as coisas, é derivada, em grande parte, de uma teoria cuja validade dificilmente pode ser mantida hoje (WELTZIEN *apud* NYE, 1984, grifo nosso).

<sup>25</sup> O único representante português no Congresso de Karlsruhe é erroneamente identificado na lista dos presentes coligida por Wurtz como “Mide Carvalho”. O pesquisador luso Sebastião Formosinho identificou esse participante como sendo Mathias de Carvalho e Vasconcellos (1832-1910), sobre quem escreveu: “doutorou em 1854. Foi diretor da Casa da Moeda em Lisboa ‘fruto das habilitações especiais que adquiriu em análise química’. Político e diplomata, foi Ministro dos Negócios Estrangeiros, Ministro de Estado honorário. Nas actas do congresso de Karlsruhe figura como ‘Mide Carvalho’. O seu nome científico, como figura nos relatórios da Faculdade de Filosofia [de Coimbra] e na revista *Instituto*, é Mathias de Carvalho. Presumo que Mide Carvalho é uma transcrição errada do nome registada, quicá por anotação à mão de Kékulé: M. de Carvalho, Mide Carvalho” (FORMOSINHO, 2007, p. 111). Mais recentemente, Pascual Román Polo (2010) fez outra identificação errônea, atribuindo a participação portuguesa a Joaquim Augusto Simões de Carvalho (1822-1902), catedrático da Universidade de Coimbra. Entretanto, nos relatos biográficos existentes sobre esse acadêmico, não há qualquer menção de que haja participado do Congresso de Karlsruhe (RODRIGUES, 2011).

É de se observar a preocupação explicitamente manifestada por Weltzien em relação à instrução, ou seja, à importância das questões que estavam em jogo para a formação de novos químicos – a mesma preocupação que levava Cannizzaro a publicar seu *Sunto*. Durante os dias de congresso ocorreram sessões fechadas que precederam as assembleias. Um comitê foi composto por secretários e vários membros, como Cannizzaro, Mendeleev e Hermann Kopp (1817-1892), que nessa ocasião foi nomeado presidente das sessões (HARTLEY, 1966). Nessas sessões eram elaboradas as questões acerca dos diferentes temas a serem colocadas para discussão. Dentre as questões, pode-se destacar (deMILT, 1951):

1. Noções de molécula e átomo: “É apropriado estabelecer uma distinção entre os termos molécula e átomo, e chamar de moléculas, que são comparáveis no que diz respeito às propriedades físicas, às menores quantidades de corpos que entram ou saem de uma reação, e chamar os átomos de menores quantidades de corpos que estão contidos nessas moléculas?”; “A expressão *átomo composto* pode ser eliminada e substituída pelas expressões radical ou resíduo?”; “A noção de equivalentes é empírica e independente da ideia de molécula e de átomo”.
2. Notação química: “É desejável harmonizar a notação química com os avanços recentes na ciência, duplicando um certo número de pesos atômicos?”. Essa questão foi substituída, após o terceiro dia de reunião, por: “Os avanços recentes na ciência justificam uma mudança na notação?”.

Ao todo, houve três sessões e três assembleias. A primeira sessão foi presidida por Weltzien e a primeira sessão formal, por Kopp, a qual tratou sobre o problema da notação dos compostos – no entanto, não houve acordo. A segunda sessão, comandada por Jean-Baptiste Boussingault (1802-1887), teve como tema a falta de distinção entre os termos “moléculas físicas”, “moléculas químicas” e “átomos”, na qual também não se chegou a um consenso. O último dia foi presidido por Dumas, que propôs a utilização do sistema de nomenclatura de Gerhardt com as modificações realizadas entre 1843 e 1846 à proposta de Berzelius (BADILLO; TORRES; MIRANDA, 2012).

Na sessão de encerramento, após discussão dessas temáticas, os secretários redigiram as perguntas que foram elaboradas pelo comitê constituído no primeiro dia. Dumas, na esperança de um acordo futuro, questionou os participantes sobre os seguintes pontos (NYE, 1984):

1. “É desejável harmonizar a notação química com os avanços da ciência?”
2. “É apropriado adotar novamente os princípios de Berzelius, no que diz respeito à notação, ao trazer algumas modificações desses princípios?”
3. “É desejável distinguir novos símbolos químicos daqueles que eram geralmente usados quinze anos atrás com a ajuda de sinais particulares?”

Uma vez mais, os debates que se seguiram naquele dia não conduziram a um consenso imediato. Embora não pudessem ter certeza dos efeitos posteriores, os organizadores entenderam que a ampla participação já era um sinal do incômodo, quase universal, com a situação da química na época. De fato, a iniciativa fez com que os encontros internacionais entre químicos fossem repetidos à medida que a química mudava e novas dificuldades surgiam, tornando esse movimento histórico para a ciência (BADILLO; TORRES; MIRANDA, 2012).

#### **4.5. Efeitos após o Congresso**

O Congresso foi encerrado sem chegar a qualquer conclusão definitiva, embora tenha sido considerado extremamente útil para a troca de diferentes pontos de vista. Os ânimos exaltados e a forte defesa de seu ponto de vista tornaram Cannizzaro, então com 34 anos de idade (Figura 21), um dos grandes protagonistas desse Congresso. Mesmo antes do evento de 1860, em suas palestras ele se mostrava insatisfeito com a confusão reinante sobre as ideias de átomo, molécula e de peso atômico e molecular (HARTLEY, 1966).

Figura 21- Retrato de Cannizzaro com 34 anos



Fonte: Anschutz (1929).

Cannizzaro argumentava que a desorganização da química se devia à relutância dos químicos em aceitar as conclusões dos trabalhos de Gay Lussac e Avogadro, além de demonstrar que Berzelius estava enganado em suas teorias ao desconsiderar a distinção feita por Avogadro entre os átomos e moléculas de gases elementares.

Em sua maioria, os químicos da época não compreendiam bem as consequências da hipótese de Avogadro-Ampère para os problemas da determinação dos pesos atômicos e fórmulas. A firme e bem organizada argumentação de Cannizzaro permitiu que essas ideias fossem mais difundidas e bem compreendidas.

Logo na primeira sessão, em diálogo entre Kekulé e Cannizzaro, o químico italiano apontou anomalias nas densidades de vapor do enxofre, cloreto de amônio e ácido sulfúrico, bem como se opôs à distinção entre molécula química e física. Ao dispor da palavra, Cannizzaro se mostrou contrário à utilização de pesos atômicos diferentes nos dois ramos da química, orgânica e inorgânica, e expôs como as teorias sobre os átomos e formulações de Berzelius eram, segundo ele, ilógicas (ANSCHUTZ, 1929; HARTLEY, 1966). O estilo de Cannizzaro chamou a atenção dos presentes desde o início: um contemporâneo descreveu essa fala inicial como “um discurso de improvisado, ao mesmo tempo *notável pela profundidade e pelo estilo*, [que] combateu as ideias do Sr. Kekulé” (THE CONGRESS, 1860, p. 226, grifo nosso). Desde a primeira sessão, a discussão



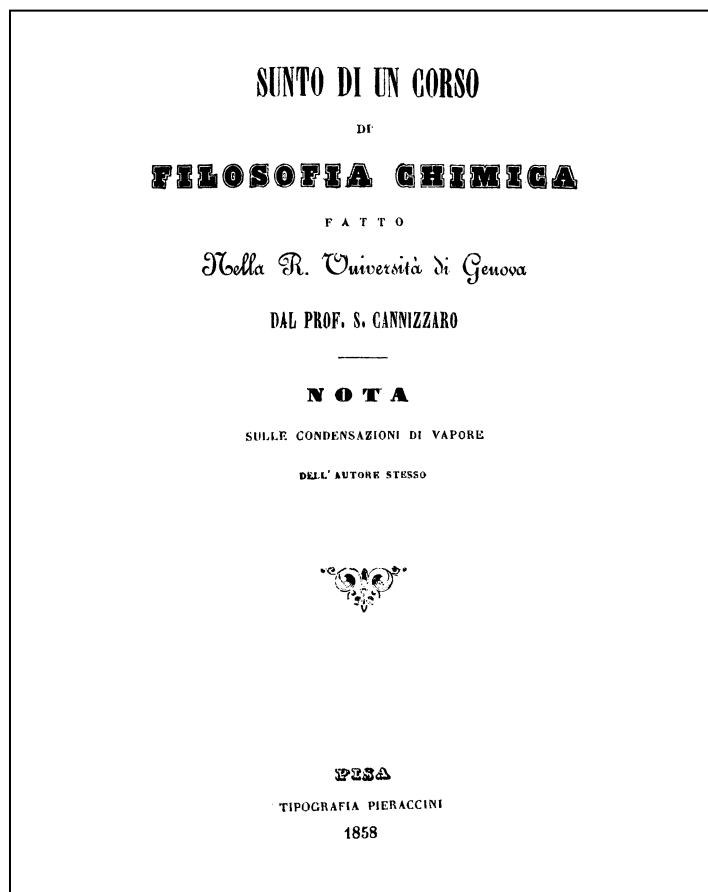
que perdurou ao longo do congresso foi a distinção, levantada por Cannizzaro, entre átomo e molécula.

Conforme visto anteriormente na discussão do *Sunto*, os pesos moleculares das substâncias gasosas podiam ser determinados pelas densidades de vapor, pois são grandezas diretamente proporcionais. Tomando o átomo de hidrogênio como unidade de peso atômico, Cannizzaro considerou o peso molecular da molécula de hidrogênio como sendo dois, pois, para ele, essa molécula era composta por dois átomos de hidrogênio. Para os metais, Cannizzaro utilizou a Lei de Dulong-Petit, que relaciona o calor específico com os pesos atômicos, e assim concluiu que o peso atômico do mercúrio (Hg) é igual a 200, ou seja, os átomos de mercúrio são “livres” e não formam moléculas com dois átomos. Considerações como essas levaram à duplicação dos pesos atômicos estabelecidos na época de vários metais, como o próprio mercúrio, cobre, zinco, chumbo, estanho e outros. Assim, a distinção entre átomo e molécula era fundamental para esclarecer esse e outros pontos em disputa.

Nenhum registro oficial do Congresso de Karlsruhe foi publicado, mas um relatório escrito por Wurtz foi enviado para Kekulé como forma de registro (HARTLEY, 1966). Ademais, existem relatos que foram produzidos por participantes como Lothar Meyer e Mendeleev.

Após o encerramento do congresso, Angelo Pavesi, que era professor de química em Pavia e seguidor de Cannizzaro, distribuiu algumas cópias do *Sunto* (Figura 22), que ajudaram a disseminar as ideias defendidas por Cannizzaro na ocasião (POLO, 2010b). Como visto, o opúsculo escrito dois anos antes esclarecia o conceito de peso atômico e sua relação com o peso molecular, esclarecia a distinção entre átomo e molécula e deixava claras as ideias do autor sobre a teoria atômica por meio de uma linguagem simples e didática, recorrendo a dados experimentais, analogias e muitos exemplos.

Figura 22- Folha de rosto da edição do *Sunto di un corso de filosofia chimica* (1858) distribuída aos participantes ao final do Congresso de Karlsruhe



Fonte: Hartley (1966, p. 55).

Gordin (2002) observa que, em 1864, a proposta de reforma de Cannizzaro sobre os pesos atômicos com base na hipótese de Avogadro já era corrente nos campos da química inorgânica e orgânica, fundamentada na ideia de que “as várias quantidades do mesmo elemento contidas em diferentes moléculas são todas múltiplos inteiros de uma mesma quantidade, que, sendo sempre inteira, deve ser chamada por isso de átomo” (CANNIZZARO, 1858, p. 328).

Meyer recebeu na ocasião do congresso uma das cópias do *Sunto*, e declarou posteriormente a importância dessa iniciativa, destacando sua admiração ao ler os principais assuntos debatidos a partir da visão do autor (HARTLEY, 1966):

Também recebi um exemplar que coloquei no bolso para ler depois. Eu o li várias vezes no caminho de volta e também em casa, e *fiquei impressionado com a clareza do pequeno panfleto* e a correção da solução que nele se dava para a maioria das questões discutidas. *Senti como se as escamas caíssem dos meus*

*olhos e as dúvidas desaparecessem e fossem substituídas por uma sensação de segurança pacífica (MEYER apud POLO, 2010b, p. 237, grifos nossos).*

Se fui capaz de, posteriormente, clarificar os pontos em questão e acalmar os ânimos, devo muito ao panfleto de Cannizzaro. *Muitos outros membros do Congresso tiveram a mesma sensação.* A maré dos embates começou a refluir; os velhos pesos atômicos de Berzelius mais uma vez se destacaram. Depois que as aparentes discrepâncias entre as leis de Avogadro e Dulong e Petit foram explicadas por Cannizzaro, ambas puderam ser usadas plenamente, e daí a doutrina subjacente aos valores químicos dos elementos foi colocada sobre uma sólida fundação, sem a qual a teoria das ligações atômicas não poderia ter progredido (MEYER apud HARTLEY, 1966, p. 62, grifos nossos).

Os trechos destacados chamam a atenção para a importância do estilo didático de Cannizzaro: Meyer se declara impressionado com a clareza do texto e a forma como ele resolvia os pontos controversos, e testemunha que outros leitores compartilhavam dessa impressão. Tendo assimilado as concepções tão distintamente expostas no *Sunto*, Meyer utilizou as ideias de Cannizzaro como base para seu próprio trabalho *Die Modernen Theorien der Chemie*, publicado em 1864. Meyer viria a ser um dos pioneiros na proposição da classificação periódica dos elementos químicos (PORTO, 2019; SCERRI, 2007).

Outro químico notável que deixou registrada a forte impressão causada pelas ideias de Cannizzaro foi Mendeleev. Em carta datada de 7 de setembro de 1860, endereçada a seu mentor Aleksandr Voskresenski (1808-1880), professor de química da Universidade de São Petersburgo, Mendeleev escreveu suas opiniões sobre o congresso:

O congresso de química recém encerrado em Karlsruhe produziu um efeito tão notável sobre a história de nossa ciência que considero um dever descrever, ainda que em poucas palavras, todas as sessões do Congresso e os resultados nele alcançados. (...) [O] animado discurso [de S. Cannizzaro], com justiça, foi recebido com aprovação geral. (...) Foi decidido adotar uma compreensão diferente sobre moléculas e átomos, considerando como uma molécula a quantidade de uma substância que entra em uma reação e que determina as propriedades físicas, e considerando como um átomo a menor quantidade de uma substância incluída em uma molécula. Além disso, alcançou-se um entendimento sobre equivalentes, considerados como empíricos, não dependendo do entendimento sobre átomos e moléculas. Ao votar essa resolução, a maioria levantou a mão. Quem era contra? Timidamente, uma mão foi erguida e logo abaixada. O resultado foi inesperadamente unânime e importante. (...)

A terceira sessão, em 5 de setembro, foi dedicada à questão dos pesos atômicos, principalmente o carbono: se se deveria aceitar o novo peso de 12 ou continuar com o antigo peso de 6, até então usado por quase todos. Após um longo debate, na última sessão, em 6 de setembro, J. Dumas fez um brilhante discurso propondo que se usasse o novo peso atômico somente na química orgânica, deixando o antigo para a inorgânica. *Cannizzaro argumentou calorosamente contra isso,*

*mostrando que todos deveriam usar o mesmo peso atômico novo. Não houve votação sobre essa questão, mas a maioria ficou ao lado de Cannizzaro. (MENDELEEV apud deMILT, 1951, p. 422, grifos nossos).*

Pode-se notar o entusiasmo de Mendeleev em relação ao que foi discutido no congresso: embora oficialmente não tenha havido consenso sobre a maioria dos pontos em disputa, na visão de Mendeleev o congresso teria tido um “efeito notável” para a história da química. Provavelmente, o otimismo do então jovem (26 anos) químico russo se devia em grande parte ao esclarecimento que ele próprio alcançara ao ver as controvérsias serem debatidas. Mendeleev também reconhece a importância de Cannizzaro e fornece indícios de suas virtudes como argumentador, destacando o “animado discurso”, a argumentação “calorosa” mesmo diante do “discurso brilhante” de Dumas. A descrição feita por Mendeleev reforça o papel das qualidades didáticas de Cannizzaro para o convencimento de seus colegas. O próprio químico russo reiterou a impressão deixada pela eloquência de Cannizzaro quase trinta anos depois do evento, na *Faraday Lecture* apresentada por ele em 1889 na *Royal Institution* em Londres:

(...) em 1860, químicos de todas as partes do mundo se reuniram em Karlsruhe para chegar a algum acordo, se não com respeito às opiniões sobre os átomos, ao menos no que tange a sua representação definitiva. Muitos dos presentes provavelmente se lembram... quanto terreno foi ganho naquele Congresso pelos seguidores da teoria unitária, *tão brilhantemente representados por Cannizzaro. Eu me recordo vivamente da impressão causada por seus discursos, os quais não admitiam concessões, e pareciam defender a própria verdade...* (MENDELEEV, 1889, p. 636.)

Como se vê, nessa conferência, em que Mendeleev era homenageado pela criação da classificação periódica dos elementos, o químico russo reservou algumas palavras bastante elogiosas ao estilo de Cannizzaro para a difusão de ideias que contribuíram para o posterior desenvolvimento da lei periódica.

A partir da elucidação dos pesos atômicos propostos por Cannizzaro foi possível distinguir entre fórmulas empíricas e moleculares. As vantagens decorrentes dessa distinção incluem: um único peso atômico para cada elemento químico; a atomicidade das substâncias simples podia ser obtida dividindo seu peso molecular pelo peso atômico do elemento; e os pesos atômicos e as fórmulas derivadas deles estavam de acordo com a lei de Dulong e Petit para as substâncias metálicas, o que não ocorria com os pesos equivalentes (IHDE, 1961). A combinação desses aspectos com a aceitação da hipótese de Avogadro-Ampère, as técnicas experimentais desenvolvidas nas décadas anteriores e o acúmulo de informações sobre as propriedades físicas e

químicas das substâncias constituiu o panorama no qual a classificação periódica de Mendeleev significou o coroamento de um esforço classificatório empreendido por muitos cientistas ao longo do século XIX. Segundo Van Spronsen (1969), esse processo teve um “catalisador”:

Achamos apropriado atribuir essa ação catalítica à famosa palestra de Cannizzaro em Karlsruhe no Congresso de 1860. Ele fez a distinção entre átomos e moléculas e definiu tais conceitos como valência [*que ele chamava de atomicidade*]; em nossa opinião, isso (...) iniciou a história propriamente dita do sistema periódico dos elementos químicos (VAN SPRONSEN, 1969, p. 1).

Apesar do reconhecimento expresso por Mendeleev nas diferentes ocasiões, o caminho entre o esclarecimento proporcionado por Cannizzaro em Karlsruhe e a proposição da classificação periódica pelo químico russo não foi simples nem imediato. Historiadores da ciência têm mostrado que outros cientistas, antes de Mendeleev, observaram regularidades nas propriedades dos elementos então conhecidos ao ordená-los em ordem crescente de massas atômicas, tais como: Johann Döbereiner (1780-1849), Alexandre-Émile de Chancourtois (1820-1886), John Newlands (1837-1898), William Odling (1829-1921), Gustavus Hinrichs (1836-1923), Lothar Meyer, entre outros (VAN SPRONSEN, 1969; SCERRI, 2007). Entretanto, o trabalho de Mendeleev parece ter se desenvolvido de maneira independente. Diferentes versões para o processo que levou Mendeleev à tabela periódica foram propostas (KEDROV, 1958; VAN SPRONSEN, 1969; GORDIN, 2002; KAJI, 2003), mas discuti-las em detalhes está além do escopo desta tese. Um resumo baseado na abordagem de Kaji (2003), porém, ilustra o papel das massas atômicas de Cannizzaro em uma trajetória complexa.

Kaji (2003), como outros autores, destaca a simultaneidade entre a escrita por Mendeleev de um livro didático de química inorgânica (ou de química geral) e a publicação da primeira versão de sua tabela periódica. Mendeleev começou a escrever seu *Osnovy Khimii* (“Princípios de Química”) em 1868, e terminou a primeira parte no mesmo ano. Nesse volume, abordou alguns fundamentos da química e se ocupou de oito elementos: hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, carbono, sódio, cloro, bromo e iodo. Restavam ainda 55 elementos conhecidos na época, que Mendeleev pretendia abordar no volume seguinte, e ele percebeu que precisaria mudar sua abordagem para abranger todos. Até então, ele seguira o critério da valência (que ele chamava de “atomicidade”): H monovalente, O bivalente, N trivalente, C tetravalente, retornando então ao Na e halogênios, monovalentes. Sobre isso, Mendeleev escreveu em seu livro: “Embora não demos importância absoluta à divisão dos corpos por suas atomicidades [valências], nós as usaremos como um

princípio para organizar outros elementos em uma fila, pois não há princípios melhores (MENDELEEV, 1869 *apud* KAJI, 2003).

Mendeleev então inicia a segunda parte de seu livro tratando dos metais alcalinos (continuando os monovalentes) e, em seguida, dos alcalino-terrosos. Porém, nesse ponto é notável uma mudança: ele agora compara os metais alcalino-terrosos com os metais alcalinos, considerando seus pesos atômicos. Para entender essa mudança, Kaji (2003) recorre à comunicação que Mendeleev fez à Sociedade Russa de Química em março de 1869, poucos dias após produzir sua primeira tabela periódica (datada de 17 de fevereiro de 1869) (Figura 23). Nessa comunicação, Mendeleev escreveu:

Ao me encarregar de preparar um livro didático chamado *Osnovy khimii*, eu pretendia estabelecer algum tipo de sistema de corpos simples, no qual sua distribuição não fosse guiada pelo acaso... mas por algum tipo de princípio definido e exato. (...) O objetivo de minha comunicação terá sido inteiramente atingido se eu tiver sucesso em chamar a atenção dos investigadores para as relações dos tamanhos dos pesos atômicos de elementos *não similares*, as quais, até onde eu sei, foram quase inteiramente negligenciadas até agora (MENDELEEV, 1869 *apud* KAJI, 2003, p. 196-197, 199, grifo no original).

Figura 23- Primeira versão da tabela periódica de Mendeleev, publicada em 1869

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ			
ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ			
		Tl = 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
		Ni = Co = 59	Pt = 106,6 Os = 199,
		Cu = 63,4	Ag = 108 Hg = 200
H = 1	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2 Cd = 112
	B = 11	Al = 27,4	? = 68 Ur = 116 Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70 Sn = 118
	N = 14	P = 31	As = 75 Sb = 122 Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79,4 Te = 128?
	F = 19	Cl = 35	Br = 80 I = 127
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4 Cs = 133 Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6 Ba = 137 Pb = 207
		? = 45	Ce = 92
		?Er = 56	La = 94
		?Yt = 60	Di = 95
		?In = 75,6	Th = 118?

Д. Менделѣевъ

Fonte: Mendeleev (1869).

De acordo com Kaji (2003, p. 199), nesse momento Mendeleev teria percebido que sua comparação entre “elementos não similares” (iniciada com a comparação entre os metais alcalino-terrosos e os alcalinos), tendo como referência os pesos atômicos, lhe permitiria organizar todos os elementos conhecidos. Ou seja, os pesos atômicos de Cannizzaro se constituíam na propriedade numérica fundamental que Mendeleev procurava para organizar os elementos. Scerri (2007, p. 106) observa que, em fevereiro de 1869, Mendeleev deu um passo decisivo em seu trabalho, “ainda que as ideias subjacentes estivessem sendo desenvolvidas por um período de cerca de 10 anos”.

Mendeleev prosseguiu elaborando sua tabela periódica: a versão publicada em 1871 (Figura 24) tornou-se bastante difundida. Seria desnecessário mencionar a importância da tabela periódica, e suas muitas versões surgidas posteriormente, para o desenvolvimento da química desde então – especialmente no que se refere ao ensino de química.

Figura 24- Tabela periódica publicada por Mendeleev em 1871, na segunda parte de seu livro *Osnovy Khimii*

Fonte: Disponível em: <[https://www.meta-synthesis.com/webbook/35\\_pt/m\\_1.jpg](https://www.meta-synthesis.com/webbook/35_pt/m_1.jpg)>. Acesso em: 17 nov. 2023.

Vale destacar que, sem a sistemática determinação dos pesos atômicos, tal como defendida por Cannizzaro, não teria sido possível chegar à classificação periódica dos elementos no momento e na maneira em que se chegou. Por sua vez, o sucesso alcançado por essa classificação reforçou a sistemática que emergiu a partir de Karlsruhe, contribuindo para um consenso em torno dela (GORDIN, 2002). Talvez o Congresso de Karlsruhe possa ser considerado como um tempo de

semeadura, para que os frutos do conhecimento químico pudessem ir sendo colhidos nos anos seguintes.

#### 4.6. Cannizzaro, professor

Buscando destacar o caráter distintivo do Congresso de Karlsruhe, Aguilar-Garib (2019, 2022) argumentou que aquele encontro teve características diferentes dos congressos científicos da atualidade. Os congressos de hoje são produtivos ao reunir audiências amplas e diversas, cujos participantes podem apresentar seus trabalhos e conhecer as tendências de diversas áreas. Para Aguilar-Garib, o Congresso de Karlsruhe foi diferente porque seu objetivo foi além do intercâmbio de experiências ou do compartilhamento crítico de informações: por meio de sessões dedicadas a debates, buscava-se discutir as questões polêmicas, sem necessariamente forçar uma conclusão. Dessa forma, os registros e memórias permitiram que as controvérsias continuassem a ser discutidas nos anos seguintes. Com o distanciamento histórico permitido pelo tempo decorrido desde então, Aguilar-Garib (2022) distinguiu o Congresso de Karlsruhe de outras reuniões científicas como tendo sido “transcendente”, e cujo principal fruto teria sido a continuidade da discussão das ideias defendidas por Cannizzaro.<sup>26</sup>

Ao refletir sobre o papel de Cannizzaro em Karlsruhe, é possível observar que seu impacto não se deveu a seu trabalho experimental, ou à descoberta de algum fenômeno novo, mas à súpula que ele elaborou do conhecimento químico de sua época e da maneira como ele a expôs a seus colegas. Em outras palavras: as consequências do Congresso de Karlsruhe evidenciam a importância da sistematização pedagógica para o desenvolvimento da química. A análise do *Sunto* permite caracterizar algumas das estratégias de Cannizzaro na construção de seu discurso pedagógico.

Uma das estratégias a que Cannizzaro recorreu foi utilizar uma *abordagem histórica*. Dadas as diferenças de contexto, é importante considerar que não se trata do mesmo tipo de abordagem histórica discutida no Capítulo 1 desta tese. Na atualidade, a abordagem da história da química

---

<sup>26</sup> Vale notar que essa opinião não é unânime. Embora a maioria dos historiadores da ciência reconheçam a importância do trabalho de Cannizzaro para o desenvolvimento posterior da química, o filósofo da ciência Alan Chalmers relativiza esse papel e lhe atribui pouca importância; vide A. Chalmers, *From Avogadro to Cannizzaro: The Old Story*. In: *The Scientist's Atom and the Philosopher's Stone*. Boston Studies in the Philosophy of Science, vol 279. Dordrecht: Springer, 2009, p. 199-213.



com fins didáticos se volta especialmente para explicitar a construção de conceitos que se encontram bem estabelecidos, e se constituem em fundamentos para a compreensão da atividade química hodierna. Além, é claro, da possibilidade de se recorrer à história para promover discussões sobre a natureza da ciência em geral e da química em particular. No contexto em que Cannizzaro estava inserido, porém, a situação era bem diferente.

Cannizzaro se voltou à história então recente, a um período em que conceitos fundamentais estavam sendo construídos e sobre os quais ainda remanesciam muitas dúvidas e incompletudes. Sendo assim, a natureza de sua abordagem necessariamente seria de outra ordem. Cannizzaro percorreu os trabalhos dos principais autores que se dedicaram à teoria atômica moderna, buscando relacionar ideias que estavam desconexas ou que pareciam inconsistentes. Sobre isso, Cannizzaro escreveu no segundo parágrafo do *Sunto*: “Para conduzir meus alunos à mesma convicção que tenho, quis colocá-los no mesmo caminho pelo qual cheguei, ou seja, pelo *exame histórico das teorias químicas*” (CANNIZZARO, 1858, p. 321, grifo nosso).

Esse exame histórico incluía os pesos atômicos relativos de Dalton, as propriedades dos gases, as leis volumétricas de Gay-Lussac, a relação entre pesos moleculares e densidades de vapor, os trabalhos de Berzelius, Dumas, Gerhardt, Dulong-Petit, entre outros, além de uma ideia fundamental para a sistematização pretendida: a hipótese de Avogadro-Ampère. Alguns autores procuram atribuir a Cannizzaro a “redescoberta” da hipótese de Avogadro-Ampère (ANSCHUTZ, 1929), que teria ficado como que “esquecida” por mais de quarenta anos. Entretanto, o que se observa é que muitos outros autores fizeram referência à hipótese de Avogadro-Ampère nesse meio tempo, sem, entretanto, conseguir conciliá-la com outros conceitos em um sistema tão consistente quanto o que Cannizzaro viria a fazer. Ao percorrer os trabalhos de seus antecessores, mostrando pontos de divergência e de convergência entre eles e demonstrando ser possível conciliá-los em torno de algumas ideias fundamentais, Cannizzaro construiu uma argumentação poderosa para o esclarecimento de seus contemporâneos.

Nesse processo, outra estratégia relacionada foi a *organização* das ideias. Todo o material exposto por Cannizzaro no *Sunto*, incluindo conceitos, métodos experimentais, dados empíricos, se encontra muito bem organizado, o que facilita a compreensão do leitor – o que provavelmente também foi o caso das exposições orais de Cannizzaro em Karlsruhe, a julgar pelos relatos que chegaram até nós.

Seria exaustivo recapitular aqui toda a organização do *Sunto*, mas é pertinente destacar um aspecto. Cannizzaro demonstra a consistência da hipótese de Avogadro-Ampère com as propriedades dos gases, as leis de Gay-Lussac e outros dados empíricos, buscando assim afirmar sua importância para a determinação dos pesos moleculares a partir das densidades de vapor. Ao apresentar críticas de outros autores, e evidências em favor da hipótese de Avogadro-Ampère, Cannizzaro prepara o terreno para organizar a sequência de sua exposição em torno desse princípio basilar.

Assim, seu caminho para chegar na determinação dos pesos atômicos passa primeiro pela determinação dos pesos moleculares, o que explica a necessidade da distinção prévia entre os conceitos de átomo e molécula. A confusão entre esses dois conceitos era uma das causas da impossibilidade de se chegar a um consenso sobre uma série de questões na química de meados do século XIX, tais como os valores dos pesos atômicos e as fórmulas químicas das substâncias.

Cannizzaro argumenta, de maneira convincente, que por meio da hipótese de Avogadro-Ampère se poderia determinar os pesos moleculares medindo-se as densidades de vapor das substâncias voláteis. Tendo-se os pesos moleculares de vários compostos de um mesmo elemento, bem como a composição percentual desses compostos, Cannizzaro mostra como é possível obter o peso atômico desse elemento fazendo uso de sua “lei dos átomos”: o menor peso de um dado elemento, encontrado nos pesos moleculares de suas substâncias simples ou de seus compostos, será seu peso atômico; e todos seus pesos encontrados nos pesos moleculares de seus compostos serão sempre múltiplos inteiros de seu peso atômico. Considerando a existência de muitas substâncias que não era possível volatilizar, Cannizzaro apresenta a lei de Dulong-Petit como importante auxiliar para a determinação dos pesos atômicos e moleculares, bem como para demonstrar a consistência dos dados obtidos com a aplicação de sua “lei dos átomos”. Essa bem-organizada sequência de ideias era reforçada pela apresentação de numerosos exemplos.

Outro ponto da estratégia didática de Cannizzaro é a exposição dos *dados experimentais* que sustentam e ilustram sua argumentação. Cannizzaro não se limita a discutir a consistência interna dos construtos teóricos, mas enriquece a discussão com os dados experimentais envolvidos. Um bom exemplo disso é sua apresentação dos dados empíricos sobre a composição de compostos de hidrogênio, seguido pelos dados sobre a composição de compostos de oxigênio e compostos de cloro (CANNIZZARO, 1858, p. 329-330). Ao apresentar dados numéricos para exemplificar o funcionamento de sua “lei dos átomos”, Cannizzaro facilita muito a compreensão do significado

da referida lei. Também chama a atenção sua preocupação em fornecer mais de um exemplo – no caso, são mostradas a determinação dos pesos atômicos de três elementos. Assim, o uso de *repetições* também se inclui entre as estratégias de Cannizzaro.

Um ponto fundamental para esclarecer as questões então controversas na química era estabelecer significados precisos para conceitos chave, tais como átomo e molécula. Cannizzaro se preocupa com esse aspecto, como se pode observar na passagem em que ele procura esclarecer como um enunciado expresso em termos da igualdade entre volumes gasosos pode também ser entendido em termos de mesmo número de moléculas:

*as várias quantidades do mesmo elemento contidas em volumes iguais tanto do corpo livre como dos seus compostos são todos múltiplos inteiros de uma mesma quantidade; isto é, cada elemento tem um valor numérico especial [i.e., seu peso atômico] por meio do qual, e de coeficientes inteiros, pode ser expressa a composição em peso de volumes iguais dos vários corpos nos quais está contido. Como todas as reações químicas ocorrem entre volumes iguais ou múltiplos inteiros entre si, todas as reações químicas podem ser expressas por meio desses mesmos valores numéricos e coeficientes inteiros. A lei enunciada na forma que acabamos de indicar é uma tradução direta dos fatos; mas quem não é levado por esta mesma lei a admitir que os pesos de volumes iguais representam pesos moleculares, mesmo quando faltam outras evidências? **Por esta razão, prefiro substituir a palavra “volume” pela palavra “molécula” na expressão da lei. Isso me parece vantajoso para o ensino**, porque quando as densidades dos vapores não podem ser determinadas, outros meios são utilizados para deduzir os pesos das moléculas dos compostos (CANNIZZARO, 1858, p. 330, itálico no original, negrito nosso).*

Observa-se aí a atenção de Cannizzaro com a clareza da linguagem, a fim de caracterizar de maneira precisa os conceitos.

A referência a uma *diversidade de fenômenos* no sentido de sustentar um conceito ou uma explicação é outra das estratégias didáticas de Cannizzaro. Isso pode ser exemplificado por sua discussão dos motivos que o levavam a se convencer de que o peso atômico relativo do mercúrio era 200, e não 100 como entendiam alguns de seus contemporâneos. Em sua argumentação, Cannizzaro apresenta dados sobre a composição de cloretos de mercúrio, aos quais aplica sua lei dos átomos, e os reforça com dados sobre a capacidade calorífica de diversos compostos de mercúrio, mostrando que são compatíveis com a lei dos calores atômicos específicos se  $Hg = 200$ . Assim, reunindo muitos dados de fenômenos diferentes que, em conjunto, sustentavam sua ideia, Cannizzaro robustecia sua argumentação.

A *recapitulação*, ou seja, a apresentação de um sumário das ideias principais ao final de uma lição extensa é também uma das estratégias de Cannizzaro que deve ter contribuído para seu sucesso junto aos alunos. Um bom exemplo disso pode ser visto na parte final da sexta lição, na qual Cannizzaro resume a ideia de que alguns metais são monoatômicos (isto é, monovalentes) e outros são biatômicos (bivalentes, na nomenclatura atual), e reúne em uma tabela os diferentes exemplos discutidos, permitindo a comparação entre as duas categorias. Nesse sentido, a multiplicidade de *exemplos*, *repetições* de pontos importantes, *analogias*, *comparações*, estão presentes em muitos pontos do *Sunto*, contribuindo para a compreensão dos raciocínios seguidos por Cannizzaro. A profusão de tabelas na oitava lição exemplifica isso: são muitos exemplos que estabelecem analogias de estrutura e reatividade de compostos químicos, permitem comparações de semelhanças e diferenças, bem como conduzem a generalizações.

A estratégia de *generalização* é digna de nota. Uma característica da química é lidar com as propriedades particulares dos elementos e compostos, descrevê-los em suas peculiaridades. Porém, para organizar a massa de informações resultantes, é necessário fazer generalizações. Assim, por exemplo, Cannizzaro precisava exibir os dados específicos capazes de demonstrar que o mercúrio podia apresentar-se tanto como radical monoatômico quanto como biatômico, dependendo do composto; enquanto o sódio, por exemplo, era sempre um radical monoatômico. Em outro momento, porém, era preciso passar dos casos particulares para a discussão da categoria geral dos radicais monoatômicos. Nesse contexto, Cannizzaro se utiliza de símbolos genéricos para indicar classes de transformações químicas semelhantes, como se pode observar nas várias tabelas da oitava lição. A Tabela 21 pode exemplificar isso: nela, Cannizzaro compara as reações de diferentes radicais com cloro ( $\text{Cl}^2$ ), mostrando radicais monoatômicos e biatômicos, primeiro inorgânicos e depois orgânicos, e finaliza a tabela com uma representação que permite generalizar as classes de reações citadas [ $(R_m^i)^2 + \text{Cl}^2 = 2 R_m^i \text{Cl}$  para os radicais monoatômicos e  $R_m^{ii} + \text{Cl}^2 = R_m^{ii} \text{Cl}^2$  para os biatômicos, sejam orgânicos ou inorgânicos].

Esse caminho do particular para o geral pode ser entendido também como passagem *do concreto para o abstrato*, que Cannizzaro também percorre em outra situação ilustrativa de seu estilo didático. Ciente das dificuldades de seus alunos em compreender o conceito de pesos atômicos relativos, Cannizzaro pedia a eles que imaginassem que a massa de meia molécula de hidrogênio (ou seja, o padrão arbitrariamente adotado como unidade de peso atômico naquele momento) fosse igual a “um milionésimo de miligrama”; e que, se assim fosse, os números que

representam os pesos atômicos e moleculares corresponderiam aos pesos de átomos e moléculas expressos em milionésimos de miligramas; e que o mesmo valeria qualquer que fosse a unidade de massa atribuída a um átomo de hidrogênio. Segundo Cannizzaro, isso ajudava os alunos a entenderem a ideia de peso relativo. Ele próprio se antecipa às críticas por recorrer a esse artifício, dizendo que esclarecia a seus alunos, tão logo o conceito houvesse sido compreendido por eles, que não era possível saber o peso de um único átomo. É interessante observar que Cannizzaro recorre a uma analogia não apenas com seus alunos, mas também se dirigindo aos leitores do *Sunto*, ao dizer que o artifício seria como os “andaimos” usados na construção civil, que são retirados assim que a edificação possa se sustentar por si mesma.

Ao escrever o *Sunto*, Cannizzaro não estava apenas explicando como ensinava química para seus alunos em Gênova: ele estava ensinando a seus colegas químicos como eliminar a confusão conceitual em que estavam envolvidos. O mesmo aconteceu em suas intervenções no Congresso de Karlsruhe. O fato de as anotações de Wurtz sobre o congresso darem detalhes das falas de Cannizzaro, como também o relato contemporâneo de Mendeleev e o relato posterior de Meyer o fazem, indica que suas lições foram ouvidas e entendidas. Dessa forma,

Qualquer que seja o crédito que Cannizzaro merece – que certamente é substancial, senão fundamental – é por haver organizado os resultados das investigações químicas, mais do que por haver gerado dados convincentes: ele merece crédito por ensinar, mais do que por descobrir (GIUNTA, 2018, p. 153).

Pode-se dizer que, na construção da química moderna, ao lado dos experimentadores que desbravaram as fronteiras do empírico, e dos teóricos que desenvolveram modelos e sistemas explicativos, houve lugar também para os professores que se dedicaram a organizar e tornar a química mais compreensível para todos – e Cannizzaro deve ser reconhecido entre eles.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na rica e complexa história da química, diversos nomes se destacam como pioneiros que contribuíram para moldar o nosso entendimento sobre a natureza da matéria e suas interações. O século XIX pode ser considerado como o período em que se desenvolveu e se consolidou a chamada “química clássica”, a química já inserida na modernidade e anterior às modificações decorrentes dos conhecimentos sobre a estrutura atômica e da quântica. No cenário dos *ottocento*, o compromisso de Stanislao Cannizzaro com o ensino da química baseado na teoria atômica associada à hipótese de Avogadro-Ampère o levou a uma síntese de ideias que permitiram o esclarecimento de questões fundamentais até então controversas.

Nesta tese, se buscou caracterizar as bases do pensamento de Cannizzaro, focalizando sua obra *Sunto di un corso di filosofia chimica*. Com muita clareza, o autor destilou suas ideias inovadoras nesse texto e em suas intervenções no Congresso de Karlsruhe em 1860, evento que teve um papel significativo para o desenvolvimento posterior da química.

Nesse contexto, esta tese se propôs a revisitar o legado de Cannizzaro e examinar sua influência e relevância para a ciência química e o ensino de química contemporâneo. Através de uma análise minuciosa, buscou-se compreender a visão do autor sobre a situação histórica dos problemas que ele tentava resolver. Cannizzaro revisitou diversos trabalhos de químicos anteriores e contemporâneos para embasar suas ideias, realizando um trabalho de harmonização de conceitos, teorias e experimentos que até então pareciam estar dispersos ou ser contraditórios. Entre os elementos desse “quebra-cabeças” podem ser citadas a determinação das massas atômicas e moleculares por meio da densidade de vapor proposta por Dumas, sua defesa do hidrogênio como unidade referencial, a lei de Dulong-Petit, além, é claro, das leis dos gases, da hipótese de Avogadro-Ampère e de uma distinção entre os conceitos de átomo e molécula que permitia conciliar todos esses elementos. Cannizzaro deixou claro em seus escritos como a hipótese de Avogadro-Ampère foi fundamental para a elaboração de suas conclusões que resultaram em um sistema consistente e que permitiam a determinação de fórmulas para as substâncias químicas. Embora outros químicos houvessem dado atenção à hipótese de Avogadro-Ampère antes de Cannizzaro, foi ele quem conseguiu mostrar que era possível conciliá-la com as leis dos gases, bem como com outros conceitos e dados experimentais em um sistema consistente e frutífero.

A exposição desse sistema era um trabalho de natureza pedagógica. Cannizzaro desejava apresentar a química para seus estudantes de maneira clara, ou seja, da maneira que ele próprio considerava clara. Organizou então suas principais ideias em oito *lezioni*, ou oito aulas, que poderíamos chamar – utilizando anacronicamente uma expressão atual – de uma sequência didática.

Uma das ideias chave era de natureza conceitual: desfazer a confusão gerada pela imprecisão em torno dos termos *átomo* e *molécula*. Cannizzaro então estabeleceu uma distinção clara: considerou átomos as unidades constituintes básicas dos elementos, sendo as menores partículas indivisíveis que guardariam as características de um elemento químico; as moléculas, por sua vez, seriam unidades formadas pela combinação dos átomos, constituindo as menores porções dos compostos.

A partir dessa diferenciação, foi possível para Cannizzaro explicar como calcular os pesos moleculares e atômicos, corrigindo alguns pesos então encontrados na literatura e padronizando formas de calculá-los. Suas contribuições neste campo trouxeram clareza para os cálculos estequiométricos, que envolvem as proporções com que as substâncias envolvidas em uma reação química se combinam para formar as moléculas de novas substâncias.

Outro importante aspecto integrante desse sistema era a determinação de fórmulas para os compostos. Ao longo do *Sunto*, Cannizzaro sistematiza muitos dados experimentais em quadros e tabelas que visam demonstrar como é possível determinar e prever a atomicidade dos elementos nas moléculas de substâncias compostas.

Lançando mão de uma variedade de recursos didáticos, como a compilação de dados empíricos, a recapitulação de ideias, exemplos, analogias, generalizações, o trânsito do concreto ao abstrato, Cannizzaro demonstra ao longo de todo seu trabalho como suas ideias poderiam ser utilizadas para ensinar química. Suas contribuições ajudaram cientistas da época a elaborar outros aspectos da química que também modificaram profundamente o entendimento desta ciência, como, por exemplo, a classificação periódica dos elementos proposta por Meyer e Mendeleev.

A análise do *Sunto*, apresentada nesta tese, permite vislumbrar outros desdobramentos de pesquisas. Uma das possibilidades consiste em explorar suas possibilidades para o ensino de química na atualidade. Em geral, os estudantes são apresentados no Ensino Médio ao conceito de massas atômicas e a seus valores listados na tabela periódica – os quais são utilizados para calcular massas moleculares, massas molares e fazer cálculos estequiométricos. Os alunos conhecem os

produtos da ciência, mas não o processo que os produziu – no caso, como foi possível determinar massas atômicas e moleculares antes da criação do espectrômetro de massas. Em *sites* voltados para estudantes do Ensino Médio, o mais comum é encontrar a definição de que massa atômica é “a massa de um átomo ou de um elemento químico em relação a 1/12 da massa de um átomo de carbono-12”, acompanhada de ilustrações como as exemplificadas na Figura 25.

Figura 25- Exemplos de ilustrações dirigidas a estudantes da Educação Básica para apresentar o conceito de massa atômica



Fonte: Disponível em: <<https://brasilecola.uol.com.br/quimica/massa-atomica.htm>>. Acesso em dez. 2023.

Parece mais provável que os estudantes se limitem a memorizar a definição, pois não há explicação de como o átomo de carbono-12 foi dividido em doze partes e como seria a balança capaz de pesar átomos. Como alternativa, a leitura do texto de Cannizzaro poderia contribuir para que professores desenvolvessem suas próprias sequências didáticas para mostrar que as grandezas submicroscópicas foram engenhosamente determinadas a partir de dados macroscópicos, medidos em balanças e gasômetros reais; que as massas atômicas foram determinadas a partir de massas moleculares; e que as fórmulas dos compostos são obtidas a partir de suas composições elementares ponderais. Assim, os estudantes estariam sendo apresentados às evidências concretas que serviram de base para a construção de conceitos abstratos, sendo que o caráter formal de muitos conceitos químicos é uma das razões que dificultam o aprendizado dessa ciência. Acreditamos que, com uma abordagem desse tipo, seria possível proporcionar uma aprendizagem mais significativa dos conceitos, bem como permitir que os estudantes tivessem uma compreensão de como a ciência funciona, isto é, de como esses conceitos químicos fundamentais foram construídos.

Outra possibilidade de pesquisa que se abre é a investigação de documentos originais de Cannizzaro depositados em instituições italianas, como a Universidade de Gênova. Inicialmente,



havíamos planejado fazer uma investigação desse tipo ainda durante o doutorado, o que foi inviabilizado pela pandemia de covid-19. O acesso a documentos não publicados, ou ainda pouco acessíveis, pode revelar novas facetas sobre a atividade didática de Cannizzaro.

Ao finalizar esta tese, esperamos oferecer uma contribuição também no sentido de esclarecer a professores da educação básica e superior, pesquisadores e estudantes de graduação a importância de se pensar o ensino de química e a história da química de forma ampla, em especial o modo de se fazer ciência de base e suas conexões com a formação das novas gerações de químicos.

Atualmente, mesmo com os constantes avanços e a maturidade da pesquisa em ensino de química, ainda existem docentes de departamentos e institutos de química que sustentam o “mito” de que a pesquisa em ensino de ciências não é tão relevante ou aplicável como outras áreas da ciência. No entanto, é essencial reconhecer que as contribuições dessa área são fundamentais para o desenvolvimento da educação de qualidade para todos e para a formação de profissionais capacitados e engajados com a ciência química. O presente trabalho busca destacar o impacto de um professor e pesquisador que, comprometido com o princípio fundamental de ensinar química de forma eficaz, conseguiu modificar a própria ciência no século XIX, influenciando de maneira significativa seu desenvolvimento posterior. Ao evidenciar como o ensino de química pode influenciar a forma como o conhecimento é transmitido e assimilado não apenas pelos alunos, mas também pela comunidade científica de maneira ampla, buscamos desmitificar a ideia de que o ensino de química não tem um papel significativo. O ensino de química pode e deve ser um elemento transformador que impulse novos horizontes para a formação de cidadãos, cientistas e profissionais da química.

## REFERÊNCIAS

- AGUILAR-GARIB, J. A. Editor's message: highlighting the importance of transcendent conferences. **Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy**, v. 56, n. 3, p. 143-144, 2022.
- AICGA. **Stanislao Cannizzaro. Scritti vari e lettere inedite nel centenario della nascita**. Roma: Leonardo da Vinci, 1926.
- ALFONSO-GOLDFARB, A. M. **O que é História da Ciência**. 4ª ed. São Paulo: Editora Brasiliense, 2004.
- ALFONSO-GOLDFARB, A. M. *et al.* A historiografia contemporânea e as ciências da matéria: uma longa rota cheia de percalços. *In: Escrevendo a História da Ciência: tendências, propostas e discussões historiográficas*. São Paulo: Livraria da Física, 2004. p. 49-73.
- ALFONSO-GOLDFARB, A. M. *et al.* **Percursos de História da Química**. São Paulo: Livraria da Física, 2016.
- AMPÈRE, A.-M. Sur la détermination des proportions dans lesquelles les corps se combinent, d'après le nombre et la disposition respective des molécules dont leurs particules intégrantes sont composées. **Journal des Mines**, v. 217, p. 5-40, 1815.
- ANSCHUTZ, R. **August Kekulé - Band 1: Leben und Wirken**. Berlim: Chemie, 1929.
- ÁVILA, G. C. **Ciência, objeto da história**. São Paulo: Alameda Casa Editorial, 2019.
- AVOGADRO, A. Essai d'une Manière de Déterminer Les Masses Relatives des Molécules Élémentaires des Corps, et les Proportions Selon Lesquelles Elles Entrent dans ces Combinaisons. **Journal de Physique, de Chimie et d'Histoire Naturelle**, v. 73, p. 58-76, 1811.
- BADILLO, R. G.; TORRES, A. P. G.; MIRANDA, R. P. El Congreso de Karlsruhe. Los inicios de una comunidad científica. **Educación Química**, v. 23, p. 280-289, 2012.
- BELLETTATO, R. D.; BELTRAN, M. H. R. O histórico das análises de águas minerais em aulas de Química para o Ensino Médio: uma proposta de abordagem. *In: Estratégias para a inserção da História da Ciência no Ensino: Um compromisso com os conhecimentos básicos de Química*. São Paulo: Livraria da Física, 2015. p. 15-28.
- BELTRAN, M. H. R.; SAITO, F.; TRINDADE, L. S. P. **História da Ciência para formação de professores**. São Paulo: Livraria da Física, 2014.
- BENSAUDE-VINCENT, B.; STENGERS, I. **História da Química**. Lisboa: Instituto Piaget, 1992.
- BENSAUDE-VINCENT, B.; STENGERS, I. **A History of Chemistry**. Cambridge: Harvard

University Press, 1996.

BRASIL. Ministério da Educação. **PCN+ Ensino Médio**: orientações educacionais complementares aos Parâmetros Curriculares Nacionais - Ciências da Natureza, Matemática e suas Tecnologias. Brasília: Secretaria de Educação Média e Tecnológica, 2002.

BRASIL. Ministério da Educação. **Base Nacional Comum Curricular**. Brasília, 2018.

BROOKS, N. M. Alexander Butlerov and the Professionalization of Science in Russia. **The Russian Review**, v. 57, n. 1, p. 10-24, 1998.

CAMEL, T. O.; KOEHLER, C. B. G.; FILGUEIRAS, C. A. L. A química orgânica na consolidação dos conceitos de átomo e molécula. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 543-553, 2009.

CANNIZZARO, S. Rapporto e proposta della Commissione incaricata di ravvicinare l'Istruzione primaria all'Istruzione técnica. **Giornale della Società d'Istruzione e d'Educazione**, v. 3, p. 734-735, 1852.

CANNIZZARO, S. Ueber den der Benzoësäure entsprechenden Alkohol. **Annalen der Chemie und Pharmacie**, v. 88, p. 129-130, 1853a.

CANNIZZARO, S. Ueber den der Benzoësäure entsprechenden Alkohol. **Annalen der Chemie und Pharmacie**, v. 90, p. 252-254, 1853b.

CANNIZZARO, S. Ueber den der Benzoësäure entsprechenden Alkohol. **Annalen der Chemie und Pharmacie**, v. 92, p. 113-117, 1854.

CANNIZZARO, S. Sunto di un corso di filosofia chimica. **Il Nuovo Cimento**, v. 7, p. 321-368, 1858.

CANNIZZARO, S. **Sketch of a Course of Chemical Philosophy**. The Alembic Club. Chicago: The University of Chicago Press, 1910.

CANNIZZARO, S. Appunti autobiografici. *In*: AICGA, **Stanislao Cannizzaro. Scritti vari e lettere inedite nel centenario della nascita**. Roma: Leonardo da Vinci, 1926.

CARDONE, F. **Atomi, Elementi, Molecole. Storia della chimica da Dalton alle Nanostrutture**. Reggio Calabria: Laruffa Editore, 2008.

CARNOT, N. L. S. **Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance**. Paris: Gauthier-Villars, 1824.

CERRUTI, L. Un siciliano in Piemonte: Stanislao Cannizzaro ad Alessandria, 1851-1855. *In*: MAGGIO, A. M.; ZINGALES, R. (Orgs.), **Stanislao Cannizzaro Scienziato e Politico All'alba Dell'unità d'Italia, Raccolta di memorie nel centenario della morte**. Roma: Editore Aracne, 2011. p. 53-93.

- CERRUTI, L.; IELUZZI, G. Il giovane Cannizzaro e l'istruzione técnica, 1851-1860. **Rendiconti Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL - Memorie di Scienze Fisiche e Naturali**, p. 109-121, 2011.
- CHIOSO, G. La stampa pedagogica e scolastica in Italia tra otto e novecento. **Revista História da Educação**, v. 23, p. 1-51, 2019.
- CLAPEYRON, E. Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur. **Journal de l'Ecole Polytechnique**, v. 23, p. 153-190, 1834.
- CONANT, J. B. **Harvard Case Histories in Experimental Science**. Cambridge: Harvard University Press, 1957.
- CONDÉ, M. L. L. **Um Papel para a História, o problema da historicidade da ciência**. Curitiba: Editora UFPR, 2017.
- CONSTABLE, E. C. What's in a Name? – A Short History of Coordination Chemistry from Then to Now. **Chemistry**, v. 1, n. 1, p. 126-163, 2019.
- DALTON, J. **A New System of Chemical Philosophy**. New York: Philosophical Library, 1808.
- DEBUS, A. G. Ciência e história: o nascimento de uma nova área. *In*: ALFONSO-GOLDFARB, A. M.; BELTRAN, M. H. R. (Org.) **Escrevendo a História da Ciência: tendências, propostas e discussões historiográficas**. São Paulo: Livraria da Física, 2004. p.13-39.
- DeMILT, C. Carl Weltzien and the Congress at Karlsruhe. **Chymia**, v. 1, p. 153-169, 1948.
- DeMILT, C. The congress at Karlsruhe. **Journal of Chemical Education**, v. 28, n. 8, p. 421, 1951.
- DUHEM, P. **The Aim and Structure of Physical Theory**. 2<sup>a</sup> ed. Princeton: Princeton University Press, 1991.
- DUMAS, J. B. Mémoire sur quelques points de la théorie atomistique. **Annales de Chimie et de Physique**, v. 33, p. 337-391, 1826.
- DUMAS, J. B. Dissertation sur la densité de la vapeur de quelques corps simples. **Annales de Chimie et de Physique**, v. 50, p. 170-179, 1832.
- DUMAS, J. B. Acide produit par l'action du chlore sur l'acide acétique. **Comptes Rendues Hebdomadaires des Séances de l'Académie de Sciences**, v. 7, p. 474, 1838.
- DUMAS, J. B. **Leçons sur La Philosophie Chimique**. Bruxelles: Société Belge de Librairie, 1839.

FORMOSINHO, S. J. **Nos bastidores da ciência: 20 anos depois.** Coimbra: Imprensa da Universidade, 2007.

FREIRE Jr., O. Sobre “As raízes sociais e econômicas dos ‘Principia’ de Newton”. **Revista da Sociedade Brasileira de História da Ciência**, n. 9, p. 51-64, 1993.

GADE, L. H. Chemical valency: its impact on the proposal of the periodic system and some thoughts about its current significance. *In*: MINGOS, D. (Ed.) **The Periodic Table I. Structure and Bonding**, v. 181. Dordrecht: Springer, 2019. p. 59-80.

GARNIER, C. Recherches sur les rapports entre le poids atomique moyen des corps simples et leur chaleur spécifique. **Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences**, v. 35, p. 278-284, 1852.

GATTI, S. R. T.; NARDI, R. A pesquisa em ensino de Ciências: aproximando aspectos de História e Filosofia da Ciência à sala de aula. *In*: GATTI, S. R. T.; NARDI, R. (Org.) **A História e a Filosofia da Ciência no Ensino de Ciências**. São Paulo: Escrituras Editora, 2016. p. 9-28.

GAVROGLU, K. **O Passado das Ciências como História.** Porto: Porto Editora, 2004.

GAY, B.W. *et al.* Atmospheric oxidation of chlorinated ethylenes. **Environmental Science & Technology**. v. 10, p. 58-67, 1976.

GAY-LUSSAC, J.-L. Mémoire sur la combinaison des substances gazeuses, les unes avec les autres. **Société Philomatique**, p. 207-253, 1808.

GERHARDT, C. **Introduction à l'étude de la chimie par le système unitaire.** Montpellier. 1848.

GIUNTA, C. J. Insights into the Chemical and Pedagogical Philosophy of Stanislao Cannizzaro from his Faraday Lecture. *In*: **ACS Symposium Series**, v. 1. Washington: American Chemical Society, 2018. p. 149-162.

GOODMAN, H. Friedrich August Kekulé: Architect of Atoms. **Bulletin of the New York Academy of Medicine**, v. 18, n. 2, p. 150, 1942.

GORDIN, M. D. The organic roots of Mendeleev's periodic law. **Historical Studies in the Physical and Biological Sciences**, v. 32, n. 2, p. 263-290, 2002.

HARTLEY, H. B. Stanislao Cannizzaro, FRS (1826-1910) and the First International Chemical Conference at Karlsruhe in 1860. **Notes and Records of the Royal Society of London**, v. 21, n. 1, p. 56-63, 1966.

HOLLENDER, L.-F.; ROETHINGER, J. Le strasbourgeois Charles Adolphe Wurtz (1817-1884), Doyen de la Faculté de Médecine de Paris, Président de l'Académie des Sciences et

Président de l'Académie de Médecine. **Bulletin de l'Académie Nationale de Médecine**, v. 194, n. 4-5, p. 847-850, 2010.

HOLTON, G. Harvard Project Physics. A report on its aims and current status. **The Journal of Physics Education**, v. 4, n. 1, p. 19-25, 1969.

HOLTON, G. What Historians of Science and Science Educators Can Do for One Another. **Science & Education**, v. 12, p. 603-616, 2003.

HÖTTECKE, D.; HENKE, A.; RIESS, F. Implementing History and Philosophy in Science Teaching: Strategies, Methods, Results and Experiences from the European HIPST Project. **Science & Education**, v. 21, n. 9, p. 1233-1261, 2012.

HÖTTECKE, D.; SILVA, C. C. Why Implementing History and Philosophy in School Science Education is a Challenge: An Analysis of Obstacles. **Science & Education**, v. 20, n. 3, p. 293-316, 2011.

IHDE, A. J. **The Development of Modern Chemistry**. New York: Dover, 1984.

IHDE, A. J. The Karlsruhe congress: a centennial retrospective. **Journal of Chemical Education**, v. 38, n. 2, p. 83, 1961.

IHDE, D. **Technology and the lifeworld: from garden to earth**. Santa Catarina: SciELO – Editora UFFS, 2017.

JENSEN, W. The universal gas constant R. **Journal of Chemical Education**, v. 80, p. 731-732, 2003.

KAJI, M. Mendeleev's discovery of the periodic law: the origin and the reception. **Foundations of Chemistry**, v. 5, p. 189-214, 2003.

KEDROV, B. M. **Den'odnogo velikogo otkrytiia**. Moscou: Izd. Sotsial'no-ekonomicheskoi Literatury, 1958.

KUHN, T. **A Estrutura das Revoluções Científicas**. 12<sup>a</sup> ed. São Paulo: Perspectiva, 2013.

LIPELES, E. The Chemical Contributions of Amedeo Avogadro. **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 2, p. 127-128, 1983.

MANZANO, R. C. El congreso de Karlsruhe: paso definitivo hacia la química moderna. **Revista Eureka sobre Enseñanza y Divulgación de las Ciencias**, v. 6, n. 3, p. 396-407, 2009.

MARTINS, M. R.; BUFFON, A. D. A História da Ciência no currículo de Física do Ensino Médio. **Actio: Docência em Ciências**, v. 2, n. 1, p. 420-437, 2017.

MATTHEWS, M. History, philosophy, and science teaching: A brief review. **Synthese**, v. 80, n.

1, p. 1-7, 1989.

MATTHEWS, M. História, Filosofia e Ensino de Ciências: a tendência atual de reaproximação. **Caderno Catarinense de Ensino de Física**, v. 12, n. 3, p. 164-214, 1995.

MATTHEWS, M. **Science Teaching: The Contribution of History and Philosophy of Science** (20th Anniversary Revised and Expanded Edition). 2<sup>a</sup> ed. New York: Routledge, 2015.

MENDELEEV, D. I. **Opyt sistemy elementov**, osnovannoi na ikh atomnom vese i khimicheskom skhodstve. S.l., 1869.

MENDELEEV, D. I. The Periodic Law of the Chemical Elements. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 55, p. 634-656, 1889.

MÖNNICH, M. W. The first international gathering of chemists. **Chemistry International - Newsmagazine for IUPAC**, v. 32, n. 6, p. 10-15, 2010.

NAGENDRAPPA, G. Friedrich August Kekulé - A Short Biographical Sketch. **Resonance**, v. 6, p. 3-5, 2001.

NIPPERT, K. **Wissenschaftsorganisator, akademischer Lehrer und Berater - Der Karlsruher Chemiker Karl Weltzien**, 2016. Disponível em: <https://stadtesgeschichte.karlsruhe.de/stadtarchiv/blick-in-die-geschichte/ausgaben/blick-110/karl-weltzien> . Acesso em: 11 nov. 2023.

NYE, M. J. **The question of the atom: From the Karlsruhe Congress to the first Solvay Conference 1860-1911**. Los Angeles: Tomash, 1984.

OKI, M. C. M. Controvérsias sobre o atomismo no século XIX. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 1072-1082, 2009.

PAOLONI, G.; TOSTI-CROCE, M. **Le carte di Stanislao Cannizzaro**. Roma: Accademia nazionale delle scienze detta dei XL, 1989.

PIGEARD-MICAULT, N. **Charles Adolphe Wurtz, doyen de l'Ecole de médecine de Paris (1866-1875)**. 2007. Tese (Doutorado). Histoire, Philosophie et Sociologie des sciences. Université de Nanterre - Paris, 2007.

POLO, P. R. El sesquicentenario del primer congreso internacional de químicos. **Anales de Química de la Real Sociedad Española de Química**, v. 106, n. 3, p. 231-239, 2010a.

POLO, P. R. Cannizzaro: químico, revolucionario y precursor de la tabla periódica. **Anales de Química de la Real Sociedad Española de Química**, v. 106, n. 2, p. 137-137, 2010b.

PORTO, P. A. História e Filosofia da Ciência no Ensino de Química: em busca dos objetivos educacionais da atualidade. *In*: SANTOS, W. L. P.; MALDANER, O. A.; MACHADO, P. F. L. (Org.), **Ensino de Química em Foco**. 2ª ed. Unijuí: Editora Unijuí, 2019a. p. 141-156.

PORTO, P. A. 150 anos da Tabela Periódica de Mendeleev. **Informativo CRQ-IV**, São Paulo, SP, p. 14-17, jan./fev, 2019b.

PULIDO, M. D. **O dualismo eletroquímico de Berzelius. Sua caracterização e presença em livros didáticos de química**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ensino de Química) – Faculdade de Educação, Instituto de Química, Instituto de Física, Instituto de Biociências - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2016.

RADVANYI, P. Sur la combinaison des substances gazeuses, les unes avec les autres. **Bibnum** (on-line), 2009. Disponível em: <http://journals.openedition.org/bibnum/452>. Acesso em: 4 jan. 2021.

REMANE, H.; GIRNUS, W. Meilensteine der Chemie 2013. **Nachrichten aus der Chemie**, v. 61, n. 1, p. 11-22, 2013.

RHEINBOLDT, H. **História da Balança**. 2ª ed. São Paulo: EDUSP, 2015.

ROCKE, A. J. Kekulé, Butlerov, and the Historiography of the Theory of Chemical Structure. **British Journal for the History of Science**, v. 14, p. 27-57, 1981.

ROCKE, A. J. **Chemical Atomism in the Nineteenth Century: From Dalton to Cannizzaro**. Columbus: The Ohio State University Press, 1984.

ROCKE, A. J. Chemical Atomism and the Evolution of Chemical Theory in the Nineteenth Century. *In*: KLEIN, U. (eds) **Tools and Modes of Representation in the Laboratory Sciences**. Boston Studies in the Philosophy and History of Science, v. 222. Dordrecht: Springer, 2001.

ROCKE, A. J. **Image & Reality. Kekulé, Kopp, and the scientific imagination**. Chicago: The University of Chicago Press, 2010.

RODRIGUES, S. As lições de *philosophia chimica* de Joaquim Augusto Simões de Carvalho na ciência do seu tempo. *In*: FIOLHAIS, C.; SIMÕES, C.; MARTINS, D. **Congresso Luso-Brasileiro de História das Ciências, Livro de Actas**. Universidade de Coimbra, 26 a 29 de outubro de 2011. Coimbra: Universidade de Coimbra, 2011, p. 297-304. Disponível em: [https://www.uc.pt/org/historia\\_ciencia\\_na\\_uc/Textos/licoes/aslic](https://www.uc.pt/org/historia_ciencia_na_uc/Textos/licoes/aslic). Acesso em: 13 nov. 2023.

ROZENTALSKI, E. F. **Indo além da Natureza da Ciência: o filosofar sobre a Química por meio da ética química**. 2018. Tese (Doutorado em Ensino de Ciências) – Faculdade de Educação, Instituto de Química, Instituto de Física, Instituto de Biociências - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2018.

RUSSELL, C. A. **History of valency**. Chicago: University of Chicago Press, 1971.



SANTOS, M. C. G.; PORTO, P. A.; KIOURANIS, N. M. M. Michael Faraday rumo às Leis da Eletrólise: alguns experimentos. **Química Nova na Escola**, v. 42, n. 4, p. 330-336, 2020.

SCERRI, E. R. **The Periodic Table** – its story and its significance. Oxford: Oxford University Press, 2007.

SENATO DEL REGNO. **Rendiconti del Parlamento Italiano. Discussioni del Senato del Regno**. 2<sup>a</sup> ed. Roma: Tipografia del Senato del Regno, 1872.

SZTEJNBERG, A. Charles-Adolphe Wurtz (1817-1884) – the eminent French chemist of the second half of the nineteenth century (to the 205th anniversary of his birth). **Revista CENIC Ciencias Químicas**, v. 52, n. 2, 2021.

THE CONGRESS of Chemists at Carlsruhe. **Chemical News**, v. 2, p. 226-227, 1860.

TILDEN, W. A. Cannizzaro Memorial Lecture. **Journal of the Chemical Society**, v. 101, 1912.

VAN SPRONSEN, J. W. **The periodic system of chemical elements: a history of the first hundred years**. Amsterdam: Elsevier, 1969.

VIANA, H. E. B.; PORTO, P. A. O processo de elaboração da teoria atômica de John Dalton. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, v. 7, p. 4-12, 2007.

VIANA, H. E. B.; PORTO, P. A. The Development of Dalton's Atomic Theory as a Case Study in the History of Science: Reflections for Educators in Chemistry. **Science & Education**, v. 19, p. 75-90, 2010.

WISNIAK, J. Charles-Adolphe Wurtz. **Educación Química**, v. 16, n. 2, p. 347-359, 2005.

WISNIAK, J. Amand Bineau. **Revista CENIC Ciencias Químicas**, v. 52, n. 1, p. 47-59, 2021.

WOESTYN, A. C. Note sur les chaleurs spécifiques. **Annales de chimie et de physique**, terceira série, tomo 23, p. 295-302, 1848.

WURTZ, A. Sur l'hydrure de cuivre. **Annales de chimie et de physique**, v. 11, p. 250-251, 1844.

ZILSEL, E. The Sociological Roots of Science. **Social Studies of Science**, v. 30, n. 6, p. 935-949, 2000.

ZINGALES, R. Stanislao Cannizzaro, nel centenario della scomparsa. In: MAGGIO, A. M.; ZINGALES, R. (Orgs.), **Stanislao Cannizzaro Scienziato e Politico All'alba Dell'unità d'Italia, Raccolta di memorie nel centenario della morte**. Roma: Editora Aracne, 2011. p. 17-52.

ZINGALES, R. Raffaele Piria e Stanislao Cannizzaro, dal 1848 al 1860 e oltre: due chimici meridionali nell'Italia Risorgimentale e postunitaria. **Quaderni di Ricerca in Didattica (Science)**, n. 3, p. 67-83, 2012.