



Waldmir Nascimento de Araujo Neto

O artigo apresenta alguns fatos históricos relativos ao período inicial de desenvolvimento da noção de valência química, considerada como a "Noção Clássica de Valência". São focalizados os aspectos derivados do programa de pesquisa da química orgânica, situados a partir de meados do século XIX. Pretende-se caracterizar a influência da noção de valência como um construto crucial para o desenvolvimento de uma "Teoria Estrutural" e a premência de formas de representação que participam como ferramenta heurística em detrimento de uma função simbólica para um objeto físico. A centralidade da noção de valência mantém-se por meio de seu valor histórico como uma referência na elaboração de formas de representação e de novos conceitos que permanecem ainda hoje na prática dos químicos.

► valência, estruturas químicas, história da Química, filosofia da Química ◀

Recebido em 10/10/06; aceito em 18/10/07

13

A noção de valência é um tema ao mesmo tempo controverso e central na história da Química. Por meio das diferentes aproximações desenvolvidas para precisar o seu papel no desenvolvimento do conhecimento químico, a noção de valência demonstrou ser pelo menos uma estratégia metodológica bastante eficiente para aproximação do químico com o misterioso mundo interior da transformação química. Essa noção se atreveu a tentar explicar os antigos domínios da afinidade química, produzindo com isso uma maneira especial de representar a realidade invisível dos átomos e das moléculas mediante as chamadas fórmulas estruturais. Sua influência encontra-se registrada na inauguração tanto do programa de pesquisa da química orgânica, por meio dos trabalhos de Laurent, Gerhardt e Kekulé, entre outros, quanto na forte colaboração para a formulação das hipóteses explicativas da relação estrutura-propriedade dos complexos de Werner. Como se não bastasse, a valência provocou também o mundo periódico, organizando a posição dos primeiros ele-

mentos tanto no sistema russo, proposto por Medeleev, como no alemão, proposto por Meyer. A partir de todas essas influências, professores de Química concordam que é impossível dar os primeiros passos na disciplina sem ser apresentado a ela.

Contudo a situação da noção de valência no presente é bem diferente do ponto de vista acadêmico. Os avanços crescentes da chamada *química teórica* retiraram da valência seus atributos e designaram-na como uma função meramente sintática. Assim, o que outrora fora analisado como uma teoria fundadora, agora é mormente remetido por meio de locuções adjetivas tais como: *élétrons de valência, nível de valência e configuração de valência*.

Em relação a uma evolução temporal restrita, a história da valência pode ser dividida, grosso modo, em três períodos. O primeiro, de 1850 a 1870, é caracterizado pela emergência do conceito e seu desenvolvimento no

interior do programa de pesquisa da química orgânica. O segundo, de 1870 até 1920, assinala a influência da periodicidade química sobre ela, determinando uma ampla divulgação e utilização do conceito tanto no campo acadêmico quanto no didático. E o terceiro, após 1920, assinala a colisão entre os antigos referenciais da noção de valência com os resultados da utilização de métodos físicos modernos no estudo da estrutura das substâncias, incluindo-se o alcance dos preceitos da mecânica quântica

sobre os objetos da Química. O que considero aqui a *noção clássica de valência* tratará, ainda que brevemente, de algumas situações que se desenrolam no primeiro período

e em parte do segundo.

A estratégia/organização de minha narrativa é mais bem identificada como um *mapa histórico de idéias e problemas* que, em diversas épocas, constituíram ou foram constituídos pela noção de valência, preservando

A valência provocou o mundo periódico, organizando a posição dos primeiros elementos tanto no sistema proposto por Medeleev como no proposto por Meyer

sempre que possível uma ordem cronológica. Denota-se, assim, uma pretensa história das idéias que, em diversas épocas, constituíram os fundamentos dessa importante noção. Não considero possível reunir nesse texto todos os personagens, centrais ou adjuvantes, ainda assim me sinto confortável em não fazê-lo, pois o que encerro nessas linhas é, em boa medida, um recorte que carrega a marca de minhas leituras e pesquisas acerca do tema. Advirto o leitor interessado nesse assunto para a necessidade de ampliar sua leitura por meio da bibliografia indicada e, principalmente, não se prender a uma única escola historiográfica ou filosófica ao saborear a história de um conceito. Faz-se muito importante, nesse processo, a permanente recolocação das impressões obtidas.

Pretende-se oferecer aqui uma leitura em duas dimensões do que foi impresso durante a constituição da noção clássica de valência, digo com isso que não tratarei (ainda que nesse momento responsabilize o tamanho do texto) das influências e confluências espaciais que marcaram, também nesse período, o início de uma estereoquímica¹. Finalmente, itero que pretendo percorrer a história da noção clássica de valência para iluminar ao leitor as circunstâncias que se colocaram naquilo que considero o limiar da representação estrutural, e digo que desse período decorre uma potente carga epistemológica que permanecerá como uma espécie de tabu para os praticantes dessa disciplina ao longo dos anos seguintes.

Noção clássica de valência: De quem é essa idéia?

Costuma ser um empreendimento proveitoso e acalorado o debate acerca da primazia de uma idéia ou noção científica. É bem verdade que, para muitos casos, a ponderação é de que tenha havido uma aproximação simultânea de diferentes correntes, a partir de diferentes direções. Além do mais,

Uma questão importante a ser considerada no nascedouro da noção clássica de valência é a influência que esta recebe da noção de afinidade química

a primazia não é o critério exclusivo para a indicação de um “mérito científico”. No caso da noção clássica de valência, a disputa desse mérito acabou sendo tão acirrada entre os historiadores quanto entre os protagonistas. Questões políticas colocaram muitas vezes a disputa dessa historiografia entre um bloco oriental e um outro ocidental. Mesmo assim, na criação da noção clássica de valência, não se pode imputar a um único personagem essa responsabilidade.

Um estudo da bibliografia que trata da história da noção clássica de valência revela, em alguns momentos, relatos implicados por questões de caráter externo², e que denotam certa polarização em torno da primazia dessa noção. Num extremo, estaria, por exemplo, o nobre inglês Sir Edward Frankland (1825-1899), que foi responsável pela identificação prioritária das regularidades existentes nas capacidades de combinação dos metais com radicais orgânicos. No entanto, Frankland não fez uso daquilo que havia observado em seu programa de pesquisa, que permanecia ancorado nas propostas dualistas de Berzelius.

No outro extremo, costuma-se posicionar o alemão Friedrich August Kekulé (1829-1896) que, imbuído da vontade de responder às demandas de sua recém-inventada palavra: *valência*, intuiu como “salsichas carbônicas” a solução de problemas a respeito da estrutura de compostos desafiantes. Entre Frankland e Kekulé, estão também outros atores e fatores, não coadjuvantes, mas tão importantes quanto os primeiros, algumas vezes minimizados em seus papéis e suas influências.

Uma questão importante a ser considerada no nascedouro da noção clássica de valência é a influência que esta recebe da noção de afinida-

de química, utilizada como conceito organizador da rede de pesquisas desenvolvidas na Química durante os séculos XVII e XVIII. Outra forte influência que marcará as tendências de organização de pensamento em torno da noção de valência são as teorias que, poder-se-ia dizer, fundam o programa de pesquisa da química orgânica durante o século XIX: a Teoria dos Radicais, a Teoria dos Núcleos e, principalmente, a Teoria dos Tipos³.

Valência e capacidade de combinação

Até o início do século XIX, a Química, que utilizava como material de partida para sua prática plantas e animais, incluía uma aproximação muito forte com a história natural, buscava esclarecer a fisiologia das plantas e dos animais e mantinha suas fronteiras próximas as da farmácia e de outras artes. A partir de 1820, começam a ocorrer mudanças fundamentais na condução das técnicas dos praticantes dessa “química dos seres vivos”. Franceses e alemães foram responsáveis por um mergulho no interior do objeto químico, tendo prioritariamente reações de substituição como seus objetos principais de estudo. Organiza-se nesse momento uma mudança de rumo no conjunto de procedimentos técnicos daqueles que preferem investir na preparação de substâncias que não possuem

análogos na natureza, tais como compostos clorados, e que também não são atraentes ao modelo de comércio vigente. Mesmo assim, químicos envolvidos na nova corrente disciplinar, que formaria a química orgânica, tais como

Justus Liebig (1803-1873), Friedrich Wöhler (1800-1882), Jean Dumas (1800-1884) e Auguste Laurent (1808-1853), mantiveram suas ligações com a farmácia e com a indústria (Klein, 2004).

O período entre 1830 e 1860 tem como características certas tensões metodológicas e epistemológicas no

O debate acerca da primazia de uma idéia ou noção científica costuma ser tão proveitoso quanto acalorado. No caso da noção clássica de valência, a disputa desse mérito acabou sendo tão acirrada entre os historiadores quanto entre os protagonistas

ca orgânica.

Friedrich Kekulé iniciou sua vida acadêmica como aluno de arquitetura na Universidade de Giessen, onde, sob a influência de Liebig, foi convertido para o estudo da Química, graduando-se em 1851. Seguiu então para Paris, onde desenvolveu seu trabalho de doutoramento sob a orientação de Charles Gerhardt. Em 1853, por meio de uma recomendação do próprio Liebig, mudou-se para Londres a fim de trabalhar como assistente de John Stenhouse no St. Bartholomew's Hospital, o que lhe valeu contatos preciosos com William Odling (1829-1921). É na Inglaterra que Kekulé vai amadurecer a arquitetura de suas estruturas químicas revolucionárias que, segundo suas próprias palavras, teriam sido reveladas a partir de sonhos.

Em 1854, enquanto desenvolvia um método de preparação para o ácido tioacético, Kekulé chegou a algumas conclusões que validavam o sistema de pesos atômicos de Gerhardt e rejeitavam as conclusões de Frankland sobre a equivalência de combinação entre o cloro e o oxigênio.

Ao representar a reação conforme descrito na Figura 3, Kekulé atentou para a diferença na capacidade de combinação entre cloro e enxofre. O produto clorado era resultado da destruição do tipo original, enquanto com o enxofre isso não acontecia. A afirmação para tal efeito era que “a quantidade de enxofre que é equivalente a dois átomos de cloro não é divisível” (Ihde, 1984, p. 223). Com

essa interpretação, Kekulé passou a fornecer um sentido teórico para os tipos de Gerhardt, indicando que “o número de átomos de um elemento que combinam com um outro elemento dependem de sua *basicidade* ou *relação de tamanho* (*Verwandtschaftsgrösse*) de suas partes componentes” (Kuznetsov, 1980, p. 38, grifo meu). A esse respeito, os elementos podiam recair em três grupos principais: monobásicos, e.g. H e Cl; dibásicos, e.g. O e S; e tribásicos, e.g. N e P.

Em 1857, como professor na Universidade de Heidelberg, Kekulé introduz o tipo *gás do pântano* (gás metano), aplicando-o a um número limitado de compostos e utilizando inconvenientes representações com dois carbonos que, no entanto, eram extremamente populares entre os químicos alemães (Figura 4).

No ano de 1858, Kekulé se muda para a Bélgica e assume uma cátedra na Universidade de Ghent. Lá ele volta a usar os pesos atômicos de Gerhardt, o que reconduz seu tipo *gás do pântano* à forma CH_4 . Foi durante sua estada em Ghent que Kekulé formulou a tetra-atomicidade do carbono além de sua capacidade de estabelecer *esqueletos* pela utilização de duas das quatro atomicidades entre átomos de carbono: “o carbono é tetraatômico, [...] e entra em combinação com ele mesmo, possuindo capacidade de saturação mútua” (Nye, 1996, p. 130). Em sistemas com dois carbonos, os esqueletos eram entendidos como arranjos na qual a atomicidade do sistema era 6 e não

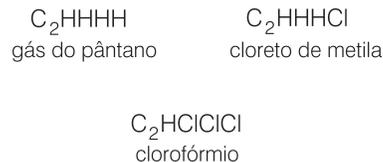


Figura 4: Representações de Kekulé para compostos tipo gás do pântano, utilizando fórmulas empíricas com dois carbonos.

8, porque cada carbono era satisfeito parcialmente por uma combinação entre carbonos. Assim, em compostos como o etano (C_2H_6), cloreto de etila (C_2H_5Cl) e acetaldeído (CH_3CHO), há seis elementos em combinação com o esqueleto de dois carbonos. Com essa inferência, Kekulé propunha também que no mecanismo das reações desses compostos o esqueleto permanecia inalterado⁷.

O escocês Archibald Scott Couper (1831-1892), que trabalhava com Wurtz, publicou as mesmas idéias de Kekulé semanas depois. Mesmo sendo derrotado no que se refere à primazia, as representações utilizadas por Couper em seu artigo eram muito mais eficientes do que aquelas utilizadas por Kekulé. Este utilizou uma forma de representação que ficou conhecida como a *forma salsicha* devido à sua característica arredondada nas extremidades, enquanto Couper explicitou a combinação dos elementos por linhas retas. Couper não pôde desenvolver seus trabalhos devido a

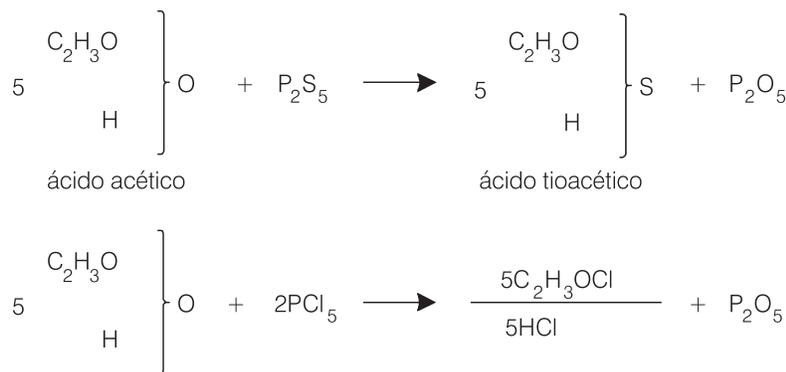


Figura 3: Reações conduzidas por Kekulé que implicaram na diferenciação entre a capacidade de combinação do cloro e do enxofre (Ihde, 1984, p. 222).

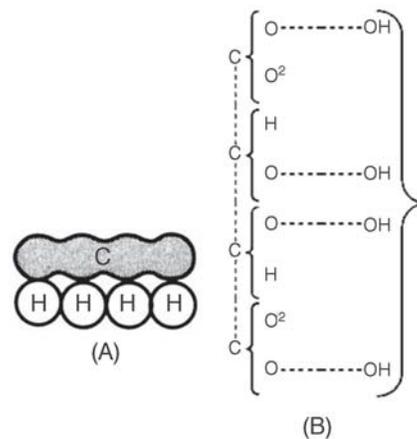


Figura 5: Representações de: (A) Kekulé para o gás metano na forma salsicha (Nye, 1996, p. 130) e (B) Couper para o ácido tartárico (Reprodução do autor a partir do artigo de Couper, 1858).

graves problemas de saúde que lhe obrigaram a afastar-se da pesquisa.

Kekulé entendia que a afinidade de um átomo pode ser usada completa ou parcialmente. No caso do SO_2 , por exemplo, a substância seria composta de três átomos, cada um dos quais *dibásico*. Das seis afinidades possíveis para o enxofre, quatro são usadas para conectar os átomos de oxigênio, de modo que duas afinidades permaneceriam sem uso. Apesar de seu sentido estar praticamente completo no entorno de 1860, a palavra valência só será usada a partir do final dessa década.

Valência e ligação química

O termo ligação química foi utilizado primeiramente por Alexander Mikhailovich Butlerov (1828-1886) em um artigo de 1863 sobre a isomeria nos compostos orgânicos. Desde a primeira vez que os termos valência e ligação química começaram a se encontrar, observou-se uma ampla confusão para o sentido de ambos. Essa dificuldade foi marcada pela ausência de uma tentativa inicial de demarcar os limites de abrangência dos dois termos. Mesmo assim, os primeiros esforços envolvidos em tal distinção colocavam a valência como uma força inata ao elemento – utilizada para atacar outros elementos e expressa numericamente pelo número de elementos monovalentes capazes de serem atacados por ele – e a ligação química como sendo o efeito resultante da ação dessa força.

Para Butlerov, havia uma relação diferente entre a valência e a ligação química. O elemento possuía uma quantidade de força que produzia o fenômeno químico. Parte dessa força ou sua quantidade total era convertida em outra forma e transformada na ligação ao se formar um composto. A força era sempre expressa por meio de números inteiros e o valor relativo ao hidrogênio constituía o valor mínimo que podia ser assumido por qual-

quer elemento. Nessa descrição de Butlerov, está implícita a aceitação de uma valência variável, a partir da utilização completa ou incompleta da afinidade do elemento. Ao contrário de Butlerov, Kekulé não aceitava a idéia

A primeira representação química isenta de caracteres alfabéticos foi o hexágono de Kekulé associado ao benzeno em 1865. Essa trajetória não foi direta nem livre de uma especulação inicial marcada por arbitrariedades e influências pouco científicas

de que unidades de afinidade podiam ser usadas parcialmente, sustentando sempre o conceito de uma valência fixa para cada elemento. Tanto para Butlerov quanto para Kekulé, a valência era uma propriedade inerente ao elemento e suas ligações químicas, uma manifestação dessa propriedade.

Butlerov também utilizou as unidades de valência para explicar o mecanismo de algumas reações. Em suas propostas mecanísticas, existe como pressuposto a conservação das unidades de valência, de um mesmo elemento, durante a combinação. A explicação para essa combinação é conduzida a partir da noção de valência: o elemento possui unidades de valência que são usadas no momento da combinação química. Ele desfaz as valências em uso com um elemento para poder utilizá-las com outro, conservando essas quantidades, ou seja, durante o processo não são criadas nem destruídas unidades de valência em um elemento.

Valência e fórmulas racionais

No início dos anos 1860, a exploração da quantidade de substâncias orgânicas que se começava a conhecer só era comparável ao crescimento da complexidade delas. As nomenclaturas que eram propostas, na maioria das vezes, não conseguiam dar conta das relações de funcionalidade específicas que havia entre os diferentes grupos de compostos. Em contrapartida, cresciam as correntes que apostavam na necessidade de

O termo ligação química foi utilizado primeiramente por Butlerov, em um artigo de 1863 sobre a isomeria nos compostos orgânicos. E desde a primeira vez que os termos valência e ligação química começaram a se encontrar, observou-se uma ampla confusão para o sentido de ambos

uma representação simbólica como solução para essa limitação. O sucesso de uma teoria estrutural dependia tanto da normalização dos pesos atômicos quanto da noção de valência. Essa proposta confiava na hipótese de que o arranjo e a posição dos elementos eram tão ou mais importantes do que sua quantidade para a caracterização das propriedades de uma substância. Naturalmente, havia uma disputa entre aqueles que confiavam nas possibilidades de uma representação estrutural – conhecida à época como *fórmula racional* – e os que entendiam que esse seria um esforço improdutivo.

A primeira representação química isenta de caracteres alfabéticos foi o hexágono de Kekulé associado ao benzeno em 1865. Essa trajetória não foi direta nem livre de uma especulação inicial marcada por arbitrariedades e influências pouco científicas, como denotam as propostas estruturais feitas à época para explicar as características pouco comuns dessa substância, que precisava justificar principalmente como seis átomos de carbono podiam estar associados a somente seis átomos de hidrogênio – fórmula empírica C_6H_6 –, numa substância altamente estável e resistente a muitos ataques por combinação química.

As propostas estruturais feitas por Kekulé para o benzeno ofereceram bastante dificuldade devido à baixa relação carbono:hidrogênio (1:1). Essa relação sugeria que o composto deveria possuir um alto grau de insaturação, mas o benzeno não sofria processos de adição, assim como outros compostos insaturados. Sua saída para o dilema foi a proposição de uma estrutura cíclica, que lhe teria ocorrido em um sonho.

Mesmo com as dificuldades do benzeno, Kekulé insistiu e manteve a tetravalência do carbono como o “núcleo duro” de sua proposta. Em suas primeiras publicações acerca dos

compostos aromáticos, Kekulé preferia as “formas salsicha” (Figura 6A), sendo essa a forma utilizada no primeiro volume do seu livro: *Lerbuch der organischen chemie* (1865). No ano seguinte, Kekulé adota o hexágono (Figura 6C). O problema da tetravalência do carbono foi resolvido com a suposição da existência de valências duplas alternadas entre os carbonos da estrutura do benzeno (Figura 6B). Entretanto, muitos químicos não estavam dispostos a aceitar a forma do benzeno como um ciclohexatrieno, uma vez que não havia reação de adição para ele nos mesmos moldes de outros compostos insaturados. A presença das valências duplas continuou em aberto.

Uma teoria estrutural deveria incluir a utilização de esquemas gráficos como suporte para sua comunicação. Tal conjectura nos remete à questão: o que é isso que estavam escrevendo na folha de papel? Kolbe chama “isso” de química de lápis e papel, de uma forma bem desacreditada para com as possibilidades de correspondência com aquilo que se produz nos laboratórios (Nye, 1996). Para Alexander Butlerov, o arranjo *aparente* da matéria (químico) poderia ser revela-

do pelas reações químicas, sem se fazer nenhum julgamento de sua identidade com o arranjo *verdadeiro* (físico). As proposições de Butlerov sugerem que seria possível investigar a *estrutura química* dos corpos sem se preocupar com questões até então sem resposta. Butlerov definiu o termo estrutura química de diferentes maneiras desde 1861 até 1864:

- (1) coesão mútua ou maneira de ligação mútua entre os átomos em um composto;
- (2) a forma como os elementos químicos estão conectados;
- (3) distribuição da ação de afinidade;
- (4) ordem da ação química mútua dos vários átomos elementares, resultando na existência de partículas definidas;
- (5) seqüência de ação mútua – a forma da ligação química mútua dos átomos em uma molécula.

Em 1861, mesmo ano em que Butlerov iniciou a descrição das possibilidades de uma ligação química, o químico escocês Alexander Crum Brown (1838-1922) começou a usar fórmulas com linhas conectando símbolos dos elementos, assim como Couper havia feito anteriormente.

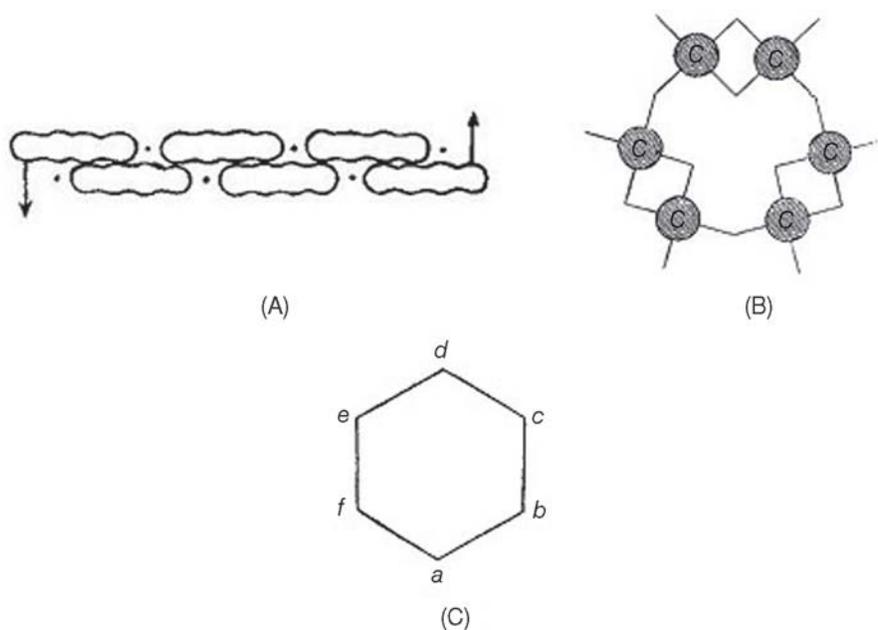


Figura 6: Representações de Kekulé (1866) para aquilo que ele referia como o “Kern” (núcleo) da fórmula racional de tipo C_6A_6 , na qual A pode ser um elemento que possua uma unidade de afinidade a ser satisfeita. Todas as formas acima são encontradas no mesmo livro: (A) forma “salsicha” (p. 496); (B) uma aproximação para a forma de linhas considerando o átomo de carbono (kohlenstoffatom) explicitado e com valências não preenchidas (p. 496); e (C) representações esquemáticas “cíclicas” (p. 514)⁸.

Brown foi paulatinamente sofisticando tanto a forma de descrição por meio dos desenhos, quanto corrigindo seus pesos atômicos, até uma configuração bastante precisa e simplificada para diferentes compostos. Na notação de Brown, os símbolos dos elementos estão inscritos em círculos de onde partem tantas linhas quantas forem os equivalentes desse elemento. Quando os equivalentes dos dois elementos que pretendem a ligação são mutuamente satisfeitos, as linhas são unidas. Conforme descritas pelo próprio, as fórmulas dele procuravam descrever a *localização química* dos átomos em lugar da *localização física*.

Outra tentativa de oferecer uma forma de representação para o corpo químico foi feita por Josef Loschmidt (1821-1895), que divulgou em um livro (*Chemische Studien* – 1861) representações designadas como “fórmulas de constituição da química orgânica em representação gráfica”. Inspirado primariamente nas representações de Dalton, Loschmidt apresentava os átomos de carbono como círculos; os átomos de hidrogênio como círculos menores; os átomos de oxigênio como dois círculos inscritos; e o nitrogênio como três círculos inscritos. As representações de Loschmidt receberam pouca atenção, inicialmente devido à circulação restrita da obra que fora editada pelo próprio autor e, posteriormente, porque não conseguia dar conta regularmente da representação de todas as valências do carbono, principalmente para a molécula de benzeno (Figura 8).

A intensa atividade dedicada pelos praticantes da Química à constituição

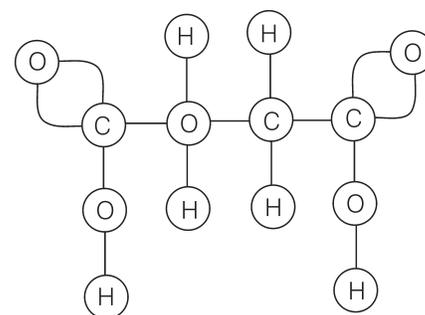


Figura 7: Fórmula constitucional do ácido succínico por Crum Brown (1865, p. 233).

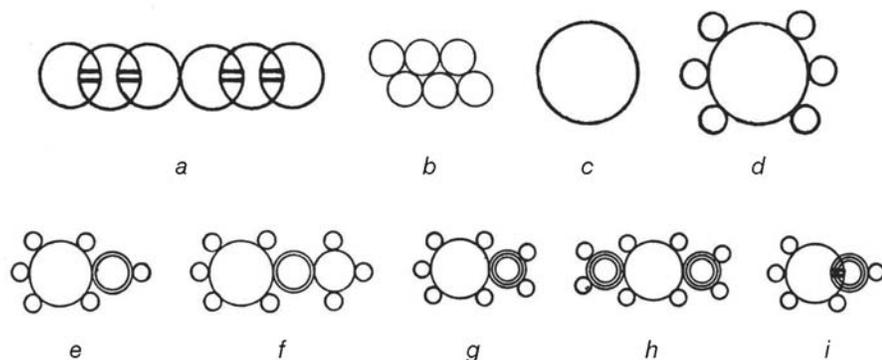


Figura 8: Representações de Loschmidt para diferentes compostos orgânicos: (A) (B) e (C) tentativas de representar o núcleo aromático, (D) Benzeno, (E) fenol, (F) metoxi benzeno, (G) anilina, (H) diaminobenzeno, (I) uma imida (Lhde, 1984, p. 308).

de um sistema de representação capaz de assinalar estruturas sem compromissos ontológicos, sob orientação da noção de valência, permitiu alcançar a meta de diferenciação de isômeros ainda no último quarto do século XIX. A possibilidade de imprimir um símbolo que tivesse uma espécie de correspondência biunívoca com aquilo que se produzia por meio das reações químicas garantiu poder preditivo e maior confiança nos programas de pesquisa.

Observe-se que a condição dinâmica do objeto da Química ainda é uma hipótese frágil e não possui valor restritivo para aqueles

que propõem tais formas de representação. O que se pretende é progredir com as pesquisas na área de modo a alcançar certa eficiência fabril na produção de novas substâncias. Mesmo assim, percebe-se que os desenhos que foram tentados como descritores do corpo químico são muito mais do que uma forma eficiente de comunicação entre pares. Eles permitem propor novas situações e ajudam a pensar novos objetos de pesquisa.

Contudo, o estudo intenso de formas de representação pode exigir muito debate e revisões que vão além de colocar novas convenções em situações de uso que possam acomodar novos dados empíricos. Um sistema de signos pode estar incompleto mesmo tendo toda sua base legal acordada e um amplo conjunto de situações de uso apropriadas.

Um sistema de signos pode estar incompleto mesmo tendo toda sua base legal acordada e um amplo conjunto de situações de uso apropriado

Podemos indicar que a evidência empírica cumpre, para um sistema semiótico, o mesmo papel que cumpre para um sistema teórico: oferece possibilidades de falsificação e impõe a necessidade de sua ampliação. Essa dilatação, todavia, não costuma ser imediata. Mesmo com todas as evidências empíricas postas na mesa e uma formulação teórica em crise, a aceitação de novos modos de pensar e olhar depende de muitos fatores.

Mesmo quando Ladenburg coloca Kekulé contra a parede com evidências empíricas acerca da inexistência de isômeros 1,2 dissustituídos em sua estrutura hexagonal – a resposta de Kekulé vem em 1872 –, o debate e a disputa permanecem acesos por mais de 30 anos (Russel, 2004).

Albert Ladenburg⁹ (1842-1911) propôs que uma estrutura hexagonal para o benzeno indicaria a existência de dois isômeros de substituição para a posição 1,2 do anel aromático, dependendo de onde estivessem esses substituintes em relação à posição das três duplas alternadas (Figura 9)¹⁰.

Uma vez que tais isômeros não eram conhecidos para nenhum composto aromático dissustituído nas posições 1,2, Ladenburg argumentou que cada átomo de carbono deveria estar ligado a três outros e sugeriu três formas alternativas para as distribuições de valência (Figura 10). A primeira proposta de Ladenburg (10A) foi idêntica a uma outra feita por



Figura 9: Fórmula estrutural plana dos pretensos isômeros aromáticos obtidos por substituição do benzeno nas posições 1,2, que foi refutada por Ladenburg.

Adolf Claus (1840-1900). O prisma (10B) e a estrela (10C) são originais, sendo que o autor preferia o prisma, pois conseguia explicar em boa medida os isômeros di e trissustituídos, mas era ineficiente para o entendimento das valências para outras situações.

Um dos méritos do trabalho de Ladenburg está associado ao relevante contra-exemplo que fora revelado em relação à inexistência de isômeros 1,2 dissustituídos no anel aromático. Esse mérito fez reavivar o Kekulé arquiteto que, a partir de todas as propostas de saturação de valência feitas até então, delineou, em 1872, uma complementação à sua proposição original, indicando um mecanismo oscilatório entre as duplas valências do anel que fazia com que todas as posições dos seis átomos de carbono fossem equivalentes, o que particularmente resolvia o problema da inexistência dos isômeros. Segundo as proposições de Kekulé, os átomos na molécula oscilavam em torno de uma situação de equilíbrio, colidindo constantemente com os átomos vizinhos. O número dessas colisões por unidade de tempo era capaz de gerar uma força que tanto mantinha a molécula coesa, quanto era transformada numa valência uniforme para cada átomo de carbono na estrutura.

As questões postas por Kekulé indicavam que as duas estruturas da

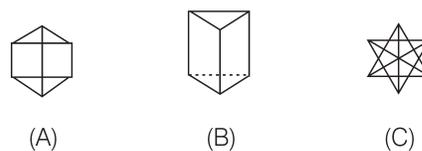


Figura 10: Possibilidades de distribuição das valências dos carbonos na molécula do benzeno, segundo Ladenburg (Lhde, 1984, p. 314).

Figura 11 eram a situação inicial e a final em cada intervalo de tempo proposto para a então chamada *situação de equilíbrio*. A comunidade científica em geral não conseguiu entender o significado estrutural das representações de Kekulé, até mesmo porque ela tinha problemas de consistência quando procurava se referir à dinâmica das colisões e do *equilíbrio* conseqüente delas. Apesar de uma afirmação *ad hoc*, o saldo final é bastante positivo: as valências dos seis átomos de carbono no anel benzênico deveriam ser equivalentes. Esse é um exemplo de proposição *ad hoc* que possui caráter crucial no interior de um programa de pesquisa por sua manutenção. Em 1874, um dos alunos de Kekulé, Wilhelm Körner (1839-1925), demonstrou a equivalência dos seis átomos de carbono do benzeno (Nye, 1996).

A pesquisa sobre a natureza das ligações no benzeno chegou ao final

da década de 1880 com a intenção de convergência. A maior vontade dos praticantes da recém-nata teoria estrutural era a de buscar reconciliação entre as hipóteses existentes, a fim de obter uma conjectura o mais abrangente possível.

Alguns axiomas podem ser enunciados como a base dessa busca final: (i) a estrutura é cíclica com cada carbono utilizando duas valências com outros dois carbonos contíguos, perfazendo um total de seis carbonos; (ii) a terceira valência de cada carbono é utilizada com um elemento externo a esse anel; (iii) todas as valências dos carbonos nessa estrutura são equivalentes. A questão ainda em aberto é: como está situada a quarta valência de cada carbono desse ciclo?

A disputa acerca da quarta valência do carbono na estrutura do benzeno não ficará completamente decidida até que a físico-química ilumine o caminho da química orgânica já no século XX

Nesse circuito de pesquisas, duas respostas competem: de um lado, as duplas alternadas de Kekulé e, do outro, as representações com *afinidades livres* de Meyer e seguidores. Julius Lothar Meyer (1830-1895) discutiu no ano de 1872 o problema da localização da quarta valência do átomo de carbono na estrutura do benzeno. Ele introduziu a idéia de que cada carbono possuía uma afinidade livre (Figura 12).

As representações de Meyer ficaram conhecidas como fórmulas cêntricas e, apesar de adormecidas após sua divulgação, foram retomadas por Johann Friedrich Adolf von Baeyer (1835-1917) e também por Adolf Claus¹². É instigante conferir o texto original de Meyer e perceber como a narrativa desse capítulo (intitulado “a lei de encadeamento dos átomos”) trata de contrapor racionalmente as afinidades livres em relação à proposta de Kekulé, destacando-se uma abordagem estatística das ligações possíveis entre os carbonos no anel de seis membros e a característica restrição empírica dos isômeros.

Ainda que bastante contemplada, tanto racional quanto empiricamente, a disputa acerca da quarta valência do carbono na estrutura do benzeno não ficará completamente decidida até que a físico-química ilumine o caminho da química orgânica já no século XX. Contudo, uma proposição mecanística sobre a adição em compostos aromáticos e a dilatação da noção de valência colocaria o time de Kekulé em boa vantagem.

O fato de os compostos aromáticos

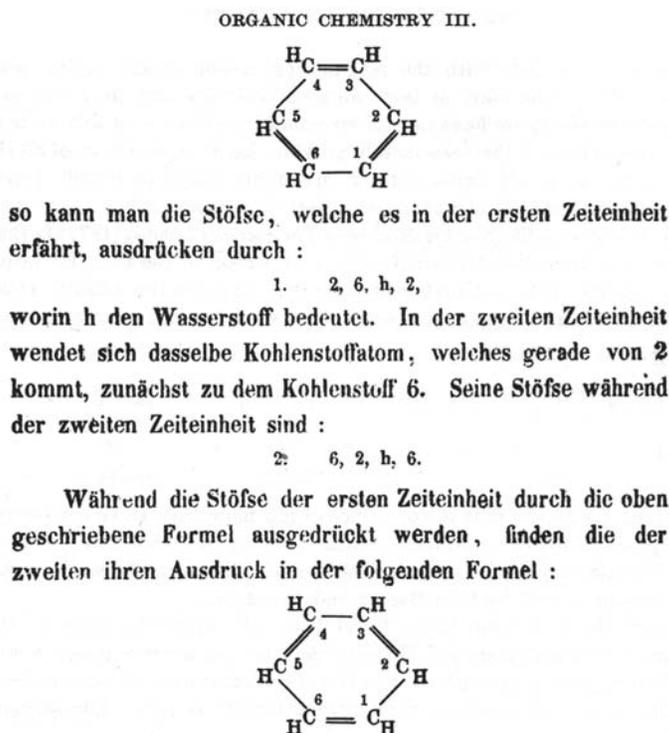


Figura 11: Reprodução de uma página do periódico alemão *Annalen der Chemie und Pharmacie* (n. 162, v. 88, 1872), no qual Kekulé publica as formas equivalentes do benzeno e inicia uma apresentação acerca do que viria a se tornar a “ressonância” do benzeno: “ocorre na primeira unidade de tempo expressos por 1. 2,6,h,2 onde h representa hidrogênio. Na segunda unidade de tempo, o mesmo átomo de carbono que vem da posição 2, se vira para a posição do carbono 6. Seus elementos durante a segunda unidade de tempo são 2. 6, 2, h, 6. Enquanto os elementos da primeira unidade de tempo são representados pela forma escrita acima, encontram o da segunda sua representação de acordo com a seguinte forma” (Ihde, 1984, p. 315).

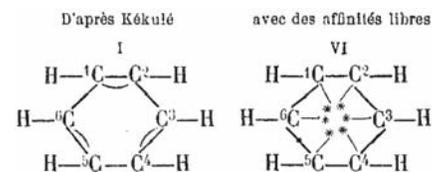


Figura 12: Esquema representativo, conforme apresentado por Meyer em seu livro (foi usada a tradução francesa, 1887, p. 294¹¹), comparando a proposta de Kekulé (esquerda) com a sua forma das afinidades livres para o benzeno (direita).

não sofrerem adição foi investigado por Friedrich Karl Johannes Thiele (1865-1918) com uma estratégia bastante peculiar. É conveniente destacar que, no terceiro quarto do século XIX, as reações de adição não eram tão trabalhadas quanto às de substituição. Apesar de serem citados ambos os processos como de “saturação”, o termo não se referia necessariamente ao preenchimento de “insaturações” como fazemos uso nos dias de hoje. Thiele conduziu uma série de experimentos de adição em compostos de cadeia aberta com as características de duplas alternadas dos anéis aromáticos. Ele verificou que, em compostos como o butadieno, a adição é feita nas posições 1,4, com a transposição da dupla ligação para os carbonos 2,3 (Figura 13).

Para explicar esse efeito, Thiele sugeriu em 1899 que algumas ligações duplas possuem valências não satisfeitas ou uma ligação química potencial. Quando ligações duplas estão em átomos de carbono adjacentes, as valências centrais parciais se tornam ineficazes, e as posições mais externas (1,4) são as mais reativas.

Todas as valências parciais são adjacentes no anel do benzeno e por isso são ineficazes. A molécula só participa de processos de adição sob condições extremas. As questões postas por Thiele corroboraram para a instalação de um programa de pesquisa em química orgânica, durante o início do século XX, que considerasse as particularidades reativas de cada carbono¹³. Em suma, havia a necessidade de se iniciar uma nova interpretação funcional do objeto da Química.

As relações entre afinidade, valência, ligação química e energia só ficaram um pouco mais claras quando a mecânica quântica estabeleceu qual

seria a melhor forma para se entender a essência do quimismo, instituindo relações quantitativas entre energia de formação de uma substância e suas características estruturais. Para chegar a esse estágio, a Química precisou passar pelo caminho sinuoso das teorias fenomenológicas consideradas anteriormente.

Valência: uma idéia não concluída

Ao final dessa história, falta perguntar: o que é valência? Reunindo afinidade química e valência no mesmo escopo, uma resposta possível é que a valência se constitui na permanente, tumultuada, desordenada, controversa e não completada tentativa de entender como a natureza organiza e transforma seus constituintes. Mesmo entre acadêmicos ou especialistas, a utilização do termo valência se refere ao íntimo da atividade química. No imaginário daqueles que atravessaram uma graduação em Química ou áreas afins, falar de valência é particularmente falar do poder – que muitas vezes assume diferentes sentidos – que faz com que um átomo tenha determinada “atitude química” frente a outro.

A busca pelas origens da valência na afinidade química revela que esse empreendimento sempre foi o pano de fundo das atividades da Química, mesmo antes de ela se constituir como um domínio científico ou disciplinar de estudo. A afinidade emerge dos frascos e cadinhos alquímicos para procurar seu lugar nas prateleiras dos laboratórios das universidades.

As diferentes abordagens conceituais que foram utilizadas para dar conta do *modus existendi* desse corpo

químico – por exemplo: radicais, núcleos e tipos – precipitavam a existência de certa ordem. A forma como esse corpo químico se organiza depende, obviamente, da afinidade que seus componentes possuem. Tais componentes, por sua vez, se valem de tipos de afinidade diferentes para se combinarem e para se manterem combinados. A valência é resultado disso: não somente da percepção de uma regularidade na combinação dos elementos, mas principalmente na determinação de transpor essa regularidade para outros elementos, tornando-a uma propriedade geral dos corpos elementares e um conceito-chave para a criação da teoria estrutural.

Valência e afinidade não são a mesma coisa. A valência é um produto da afinidade de um elemento. As descrições da valência – como, por exemplo, *poder*, *capacidade* e *força* – refletem características ontológicas que foram herdadas da afinidade química.

No entanto, o caráter abrangente tomado pela noção de valência imprimia o traço de uma personalidade múltipla, ao que sua própria utilização e prática orientaram-na para uma nova marca ontológica, caracterizada pela distinção

como *grau*. Essa graduação exigiu que números fossem utilizados como descritores de uma quantidade de valência. Essa atribuição foi herdada da teoria dos tipos, outro argumento fundador da noção clássica de valência.

Apesar de perceber-se certa ordem intrínseca do arranjo do corpo químico a partir dos tipos, essa característica não foi examinada naquele momento, mas explorada a partir da valência. Graduar a valência permitia não apenas classificar os elementos em termos de suas potencialidades de combinação, mas também distinguir características dos componentes do corpo químico. A unidade de valência não pode ser medida de forma independente, mas somente em relação a uma outra unidade, pois ela

As relações entre afinidade, valência, ligação química e energia só ficaram um pouco mais claras quando a mecânica quântica estabeleceu relações quantitativas entre energia de formação de uma substância e suas características estruturais

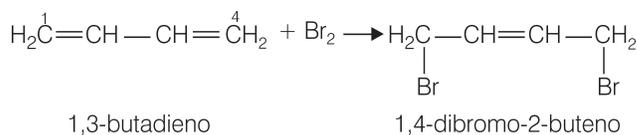


Figura 13: Equação da reação de adição 1,4 do bromo ao butadieno, indicando a transposição da dupla ligação para a posição 2,3.

é uma grandeza relacional. A expectativa inicial era a de que a valência fosse uma propriedade invariante e regular como cada tipo, a fim de se tornar mais uma marca especial e única de cada constituinte da natureza, mas não foi bem assim, pois um mesmo elemento apresentava diferentes graus de valência.

Verifica-se com essa história para a noção de valência que novas teorias podem surgir no interior de situações de trabalho empírico e de disputas conceituais não muito claras para aqueles que estão jogando na cidade científica. As controvérsias advindas da representação estrutural demonstram como proposições *ad hoc* são usadas para tentar salvar modelos explicativos que são contrariados por novas evidências empíricas, e de

Em um mundo ainda sem elétrons, a noção de valência reforçou a busca por fórmulas empíricas corretas e, quando estas ficaram prontas, permitiu o salto para um olhar no interior do que elas representavam

como esse tipo de disputa, ou até a persistência em proposições não contempladas empiricamente, podem ser particularmente fecundas para o progresso de um determinado domínio do conhecimento. Podemos citar, por exemplo, a resposta de Kekulé ao problema da insaturação. Mesmo que este tenha flutuado entre admitir valências fixas e ter de aceitar valências variáveis, ao estar completamente convencido e interessado na defesa de um átomo tetravalente, sua assunção de que esse mesmo carbono pode conter afinidades não satisfeitas se transforma em uma proposição *ad hoc*. A idéia de afinidades não satisfeitas viola o sistema de tetravalência do carbono em termos de sua coerência interna. Todavia, o mecanismo oscilatório das duplas propostas por Kekulé no texto de 1872, mesmo podendo ser considerado como uma espécie de paradigma para os casos de proposições *ad hoc*, é exatamente o que se vê escrito nos livros de divulgação desse corpo de conhecimento

Novas teorias podem surgir no interior de situações de trabalho empírico e de disputas conceituais não muito claras para aqueles que estão jogando na cidade científica

até os dias de hoje.

A instabilidade da idéia de valência fixa e a sua disputa com a valência variável proporcionou a criação de ligação química, propriedade versátil, variável, conseqüência da ação química e entendida como uma causa da valência. A ligação química podia ser formada durante a combinação, pois ela pertencia ao corpo químico, mas era externa ao elemento que participava dele. A parceria entre ligação química e valência foi irreversível, marca do final do século XIX e da criação da teoria estrutural. Passa-se a ter possibilidade de representar, simbolizar a valência, no

entanto, isso tudo só é conseguido por meio do uso de fórmulas empíricas corretas, isto é, precisamos saber quantas e quais são as espécies que participam dessa representação.

Na conclusão desse discurso histórico, a noção de valência emerge como uma idéia controversa e disputada, responsável pela organização de conceitos fundamentais a partir do século XIX. Num mundo ainda sem elétrons, ela reforçou a busca por fórmulas empíricas corretas e, quando estas ficaram prontas, permitiu o salto para um olhar no interior do que elas representavam. O horizonte de pesquisa daqueles que fizeram uso dela foi ampliado, não porque a valência tivesse trazido uma resposta direta para suas perguntas, mas porque havia criado dúvidas necessárias.

A tensão entre arranjos químicos e físicos nos remete ao tabu a que me referi no começo deste trabalho. Mais do que uma tentativa de encerrar uma epistemologia particular para o conhecimento criado pelos químicos

como, por exemplo, nos assinala Locke (2003), a distinção entre arranjos químicos e físicos parece remeter a uma espécie de *totemismo*¹⁴ em relação à Física. Nessa distinção, os praticantes da Química parecem

ter a necessidade de entregar à Física a possibilidade de revelar a ordem das coisas no mundo interior da matéria. Com a opção por ca-

cterizar as fórmulas racionais como arranjos físicos, os químicos fogem do compromisso com a realidade daquele objeto ou mesmo de algo que ele possa representar. Podemos inferir que há, pelo menos, uma postura instrumentalista na forma de praticar esse conhecimento que está sendo criado. Ou seja, fórmulas racionais de matriz atomista servem como dispositivos para resumir, sistematizar e até prever fatos e dados empíricos.

É bem verdade que os físicos conduzirão a nova ordem do conhecimento sobre a matéria no início do século XX. Também é verdade que as fórmulas racionais não são fotos desses objetos desejados pelos químicos do século XIX nem são uma pintura de como "eles são". Então, se também é verdade que a foto do cachorro não late, podemos concordar com as provocações de J. Schummer (1998) quanto a estarmos vivendo um processo especial de esquizofrenia, marcado pela certeza de que o desenho que colocamos no papel não é um retrato da coisa como ela é, mas nos ajuda a sermos estranhamente precisos ao prever como essa coisa vai agir se a colocarmos em determinadas situações. Quero somente realçar a importância de reconhecer que essa forma de representar deve conter algo de particular, algo merecedor de destaque.

As formas de representação e de classificação que foram herdadas da utilização da noção clássica de valência permanecem vivas na atividade do químico e no Ensino de Química. Quando o mundo dos elétrons cobriu o corpo químico com equações e indeterminações, a valência

A noção de valência emergiu como uma idéia controversa e disputada, responsável pela organização de conceitos fundamentais a partir do século XIX

quase ficou reduzida ao lugar onde esses elétrons, os novos protagonistas da ação química, realizam as modificações da matéria. Mesmo assim, a valente valência não perde a pose, seja na Teoria Eletrônica da Valência, na Teoria da Ligação de Valência, na eletrovalência ou na covalência. A despeito de seu caráter controverso e profundamente atraente, ela permanece no âmago da Química.

Notas

¹Para uma leitura acerca das questões históricas e epistemológicas da representação espacial em Química, veja Ramberg (2003). Recomendo também Cooke (2004) para uma visão geral sobre formas de representação na Química.

²Gostaria de chamar a atenção do meu leitor para certa tensão em boa medida presente na discussão sobre o tema e a proposta por autores que discutem a questão da primazia acerca da noção clássica de valência. Recomendo aos interessados a leitura de Kuznetsov (1980) e de Russel (1971).

³Para entender um pouco mais sobre o papel crucial dessas teorias como precursoras da noção de valência, a partir de diferentes perspectivas historiográficas, veja Kuznetsov (1980) e Russel (1971).

⁴Em 1844, Gerhardt se coloca contra o estabelecimento de desenhos que remetam à organização estrutural da matéria, defendendo o uso exclusivo de fórmulas empíricas. Qualquer arranjo estrutural assinalado para átomos numa fórmula era considerado uma conveniência particular, não possuindo nenhum sentido real. Na teoria dos tipos, propõe-se que tanto o arranjo quanto o mecanismo de ação de diversas substâncias pode ser reduzido a alguns padrões (ou tipos) já existentes em outras substâncias (protótipos). Veja Crosland (2004).

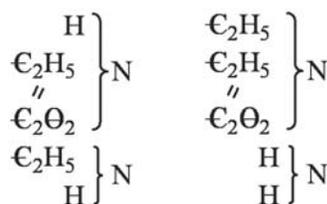
⁵A teoria da cópula foi uma das últimas formulações *ad hoc* que Ber-

zelius apresentou (em 1841) para resistir à teoria dos tipos e à noção de substituição como proposta mecanística para reações orgânicas, e defender sua noção de dualismo e dos radicais para o corpo químico. Nela, por exemplo, Berzelius contorna a possibilidade de átomos de cloro substituírem átomos de hidrogênio (e.g. ácido tricloroacético) ao sugerir que os radicais no composto substituído (ácido tricloroacético) diferem em termos de sua composição do composto original (ácido acético). Veja Ihde (1984).

⁶Em 1865, August Wilhelm von Hoffman (1818-1892) sugere a introdução do termo quantivalência para descrever as possibilidades de combinação de um elemento (Russel, 1971). Sugere ainda que as “capacidades de saturação” como queria Frankland sejam descritas por termos como monovalente, divalente e assim por diante.

⁷A cadeia carbônica era descrita como coluna vertebral. Utilizo a palavra esqueleto em referência ao termo usado por Kekulé em 1858 (Nye, 1996).

⁸Percebe-se na leitura do “Lehrbuch” que Kekulé não relaciona a palavra *Vorstellung* com nenhuma das representações para o benzeno. Ele faz uso da expressão *graphische Darstellung* para indicar algumas fórmulas tipo e outras são referidas diretamente como *typischen Formeln*, contudo estas estão vinculadas à forma (*bildung*) e são úteis à Kekulé na apresentação de isômeros.



Fórmulas tipo para a dietil-oxima (Kekulé, 1866, p. 51). Reprodução

feita pelo autor.

A palavra *Darstellung* é utilizada prioritariamente no sentido de descrição quando Kekulé deseja narrar um procedimento de síntese. Nesse mesmo livro, Kekulé mistura as representações “salsicha” e com linhas para muitos derivados do benzeno,

e.g. bifenila e azobenzol.

⁹Que fora aluno de Kekulé em Ghent.

¹⁰Sabemos hoje que as duas representações referem-se à mesma substância, contudo sem que se tenha clareza sobre a equivalência dos seis átomos de carbono do benzeno, pode-se defender que tais representações referem-se a duas unidades moleculares distintas.

¹¹Primeira edição em alemão no ano de 1864.

¹²Confira uma republicação do texto original de Claus (2004).

¹³Para esse novo olhar sobre o objeto da Química, também contribuíram os trabalhos de Vladimir Vasilevich Markovnikov (1838-1904).

¹⁴O totemismo pode ser definido como uma identificação metafísica entre seres humanos e partes da natureza. Típicos processos totêmicos são aqueles nos quais seres humanos se comparam ou se fundem em personalidade com animais: águia, corvo, urso etc. Ao assumir-se como parte da natureza, o indivíduo totemista crê que terá a proteção e o abrigo da natureza (e de seu totem), pois é parte dela. Se o indivíduo faz parte da natureza, a natureza não se voltará contra ele. Associado ao totem, existe normalmente um tabu que significa não agredir ou ingerir o todo ou partes do vegetal ou animal totemizado. Esse procedimento garante que a proteção será continuada e haverá sempre harmonia entre o totem e sua comunidade.

Waldmir Nascimento de Araujo Neto, engenheiro químico e licenciado em Química pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro, mestre em Educação pela Universidade Federal Fluminense e doutorando em Educação pela Universidade de São Paulo, é professor do CEFET-Química no Rio de Janeiro.

Referências

BROWN, A.C. On the theory of isomeric compounds. *Journal of Chemical Society*, v. 18, p. 230-245, 1865.

CLAUS, A. Ueber die Constitution des Benzols und die centrale Bindung der aromatischen Kohlenstoffkerne. *Journal für praktische chemie chemiker-zeitung*, v. 37, p. 455-464, 2004.

COOKE, Heken. A historical study of structures for communication of organic chemistry information prior to 1950. *Organic & Biomolecular Chemistry*, v. 2, p. 3179-3191, 2004.

COUPER, A.S. On a New chemical theory and researches on salicylic Acid. *Philosophical Magazine*, v. 16, p. 104-116, 1858.

CROSLAND, M.P. *Historical studies in the language of Chemistry*. New York: Dover Publications, 2004, 406 p.

IHDE, A.J. *The development of modern Chemistry*. Nova York: Dover, 1984, 851 p.

KEKULÉ, F.A. *Lehrbuch der organischen chemie*. v. 2. Erlangen: Verlag von Ferdinand Enke, 1866, 744 p.

KLEIN, U. Not a pure science: Chemistry in 18th and 19th centuries. *Science*, v. 306, p. 981-982, 2004.

KUZNETSOV, V.I. (Org.). *Theory of valency in progress*. Moscou: Mir Publishers, 1980, 262 p.

MEYER, J.L. *Les théories modernes de la Chimie et leur application a la Mécanique Chimique*. Paris: Georges Carré Éditeur, 1887, 312 p.

NYE, M.J. *Before big science – The pursuit of modern Chemistry and Physics 1800-1940*. Londres: Harvard University Press, 1996, 281 p.

RAMBERG, P.J. *Chemical structure, spatial arrangement: the early history of stereochemistry, 1874-1914*. London:

Ashgate, 2003, 399 p.

ROCKE, A. The quiet revolution of the 1850s: Social and empirical sources of scientific theory. Em: SEYMOUR, M. (Ed.). *Chemical sciences in the modern world*. Philadelphia: University of Pennsylvania Press, p. 87-118, 1993.

ROCKE, A. The theory of chemical structure and its applications. IN: Nye, M.J. (Ed.). *Modern Physical and Mathematical sciences*. New York: Cambridge University Press, p. 255-71, 2003.

RUSSEL, C.A. *History of valency*. Chicago: University of Chicago Press, 1971, 372 p.

_____. Advances in Organic Chemistry over the last 100 years. *Annual Reports on the Progress of Chemistry*, Section B, v. 100, p. 3-31, 2004.

SCHUMMER, J. The chemical core of Chemistry I: A conceptual approach. *Hyle*, v. 4, p. 129-162, 1998.

Abstract: *The Classic Notion of Valence and the Dawn of Structural Representation* – The article presents some relative historical aspects from the initial period of development of the notion of chemical valency, considered as the "Classic Notion of Valency." The aspects of the research program of the organic chemistry are focused, initially located from the middle of the 19th century. The influence of the notion of valency as a crucial idea for the development of a "Structural Theory" is informed as representation ways that will play the role of a heuristic tool better than a symbolic function for a physical object. The historical value of the notion of valence can reveal in a proper way how this concept influenced the practice of the Chemists nowadays.

Keywords: valence, chemical structures, History of Chemistry, Philosophy of Chemistry