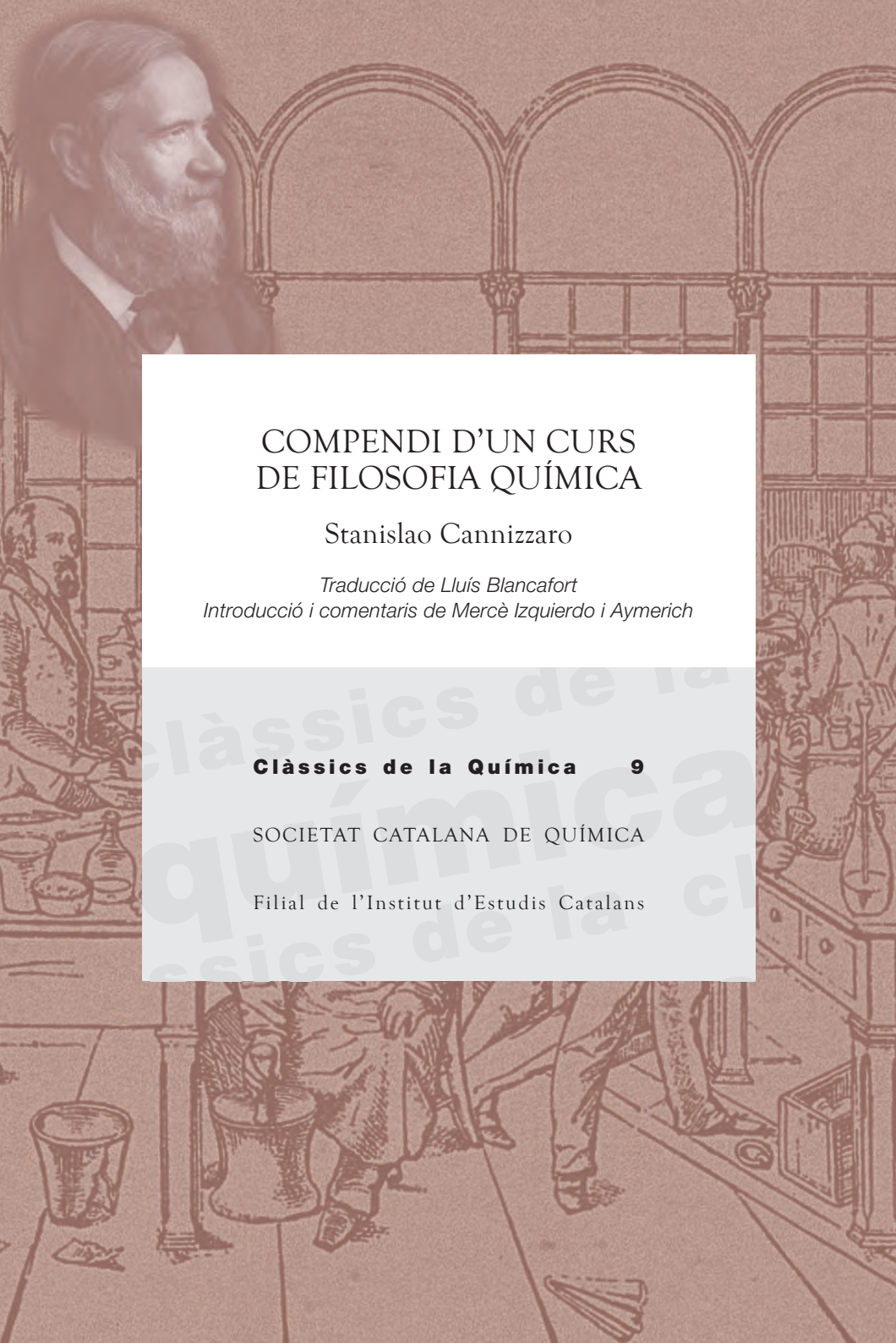




COMPENDI D'UN CURS DE FILOSOFIA QUÍMICA

Stanislao Cannizzaro

Traducció de Lluís Blancafort

Introducció i comentaris de Mercè Izquierdo i Aymerich

Clàssics de la Química 9

SOCIETAT CATALANA DE QUÍMICA

Filial de l'Institut d'Estudis Catalans

COMPENDI D'UN CURS
DE FILOSOFIA QUÍMICA



Stanislao Cannizzaro (1826-1910)

COMPENDI D'UN CURS DE FILOSOFIA QUÍMICA

Stanislao Cannizzaro

Traducció de LLUÍS BLANCAFORT

Introducció i comentaris de MERCE IZQUIERDO I AYMERICH

Clàssics de la Química 9

SOCIETAT CATALANA DE QUÍMICA
Filial de l'Institut d'Estudis Catalans

Biblioteca de Catalunya. Dades CIP

Cannizzaro, Stanislao, 1826-1910, autor

[Sunto di un corso di filosofia chimica. Català]

Compendi d'un curs de filosofia química. — Primera edició. —

(Clàssics de la química ; 9)

ISBN 9788499654676

I. Blancafort San José, Lluís, traductor II. Izquierdo i Aymerich, Mercè,

escriptor d'una introducció, editor literari III. Societat Catalana de Química

IV. Títol V. Col·lecció: Clàssics de la química ; 9

1. Fisicoquímica 2. Teoria atòmica

544

Editors de la col·lecció «Clàssics de la Química»:

Consol Blanch i Colat i Pere Grap i Vilumara

© Traducció Lluís Blancafort

© Introducció i comentaris Mercè Izquierdo i Aymerich

Editat per la Societat Catalana de Química,

filial de l'Institut d'Estudis Catalans

Carrer del Carme, 47. 08001 Barcelona

Primera edició: setembre del 2019

Text revisat lingüísticament per la Unitat de Correcció
del Servei Editorial de l'IEC

Disseny de la coberta: Azcunce | Ventura

Compost per fotocomposició gama, s. l.

Imprès a Open Print, SL

ISBN: 978-84-9965-467-6

Dipòsit Legal: B 19312-2019

Són rigorosament prohibides, sense l'autorització escrita dels titulars del *copyright*, la reproducció total o parcial d'aquesta obra per qualsevol procediment i suport, incloent-hi la reprografia i el tractament informàtic, la distribució d'exemplars mitjançant lloguer o préstec comercial, la inclusió total o parcial en bases de dades i la consulta a través de xarxa telemàtica o d'Internet. Les infraccions d'aquests drets estan sotmeses a les sancions establertes per les lleis.

TAULA

1. Presentació	7
2. Introducció	11
3. Qui va ser Stanislao Cannizzaro?	13
4. Els problemes de la química en el segle XIX	35
5. Qui era qui en la química del segle XIX	75
6. Compendi d'un curs de filosofia química impartit a la Universitat de Gènova pel professor Stanislao Cannizzaro (1858)	89
7. Llegim plegats el <i>Sunto</i>	143
8. Impacte del <i>Sunto di un corso di filosofia chimica</i> en l'ensenyament actual de la química	155
9. Referències	167

1

PRESENTACIÓ

L'any 1926, Luigi Francesconi, professor de química general a la Universitat de Gènova, recordava aquestes paraules del qui havia estat professor seu a la mateixa universitat, Stanislao Cannizzaro, en la commemoració del centenari del seu naixement:

Si no hagués estat turmentat i motivat pel desig de comunicar als meus alumnes els conceptes bàsics de la ciència, no hauria fixat la meua atenció ni interès en aquest important tema de la química general desenvolupat en el meu *Sunto*.¹

Cannizzaro es referia al seu *Sunto di un corso di filosofia chimica* publicat en forma de carta a la revista *Il Nuovo Cimento*, el 1858, en el

1. L. FRANCESCONI (1926), «Il maestro», a ASSOCIAZIONE ITALIANA DI CHIMICA GENERALE ED APPLICATA (ed.), *Stanislao Cannizzaro: Scritti vari e lettere inedite nel centenario della nascita*, Roma, Tip. Leonardo da Vinci, p. 99-109. La citació es troba a la p. 101.

qual va establir una distinció innovadora entre les nocions de àtom i de molècula, cosa que va atorgar a la història de la química un paper crucial com a recurs didàctic per a una comprensió adequada de la disciplina. Les idees bàsiques expressades en aquest text van començar a ser disseminades en el Congrés Internacional de Químics celebrat a Karlsruhe els dies 3, 4 i 5 de setembre del 1860. Va ser el químic alemany August Kekulé qui va tenir la idea de reunir químics d'arreu d'Europa en una trobada per a debatre qüestions rellevants de la química del moment. El gran desenvolupament de la química durant la primera meitat del segle XIX havia promogut una sèrie de dubtes que calia aclarir: les nocions d'àtom i de molècula, la qüestió dels equivalents químics i de les fórmules químiques, la normalització dels pesos atòmics i la regulació de la nomenclatura química. Els debats celebrats al Congrés no van resoldre tots els desacords immediatament, però van aplanar el camí cap a un futur consens desitjat pels químics.

El *Sunto* es va reimprimir el mateix any 1858 en format d'opuscle i es va publicar traduït a l'alemany el 1891. La versió anglesa no va aparèixer fins al 1910 (*Sketch of a course of chemical philosophy*) i la primera traducció a l'espanyol es va publicar el 2009 (*Compendio de un curso de filosofía química*). La Societat Catalana de Química ha volgut sumar-se al reconeixement de la fita que va representar en la història de la química el text de Cannizzaro, publicant-ne la versió en català dins de la col·lecció «Clàssics de la Química».

El text que presentem havia estat traduït a l'alemany pel químic italià Arturo Miolati l'any 1891 i editat per Lothar Meyer amb el títol *Abriss eines Lehrganges der Theoretischen Chemie vorgetragen an der K. Universität Genua von prof. S. Cannizzaro (1858)*, en la col·lecció «Ostwalds Klassiker der Exakten Wissenschaften». Lluís Blancafort

va traduir aquest text de manera desinteressada per fer-ne possible la lectura i l'estudi en els cursos de doctorat en didàctica de les ciències de la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB). La traducció ha estat contrastada, ara, amb l'original italià per Pere Grapí i Mercè Izquierdo, la qual s'ha ocupat, també, de les notes biogràfiques, la introducció al context històric i els comentaris sobre la funció didàctica del text.

El professor de física matemàtica Vito Volterra, amic i col·lega de Cannizzaro a la Facultat de Ciències de la Universitat de Roma, va escriure en la seva necrològica que no era possible distingir en la personalitat de Cannizzaro el científic del mestre, atès que les seves excel·lents qualitats didàctiques estaven harmònicament combinades amb les seves competències com a erudit, filòsof i investigador. El *Sunto* va ser fruit d'aquesta virtuosa combinació.

CONSOL BLANCH I COLAT

PERE GRAPÍ I VILUMARA

Editors de la col·lecció «Clàssics de la Química»

2

INTRODUCCIÓ

Imaginar que els materials estan fets d'àtoms permet representar la reacció química d'una manera racional, convincent: els àtoms es reorganitzen, les substàncies canvien (apareixen i desapareixen); els àtoms es conserven, la massa global es manté (la dels reactius és la mateixa que la dels productes). Però sovint s'oblida que arribar a determinar quins són els àtoms dels materials i calcular-ne les masses ha estat una aventura extraordinària, en la qual s'ha posat a prova la creativitat dels químics a l'hora d'interpretar els resultats de l'experimentació als laboratoris químics. Perquè no és fàcil diferenciar una substància simple d'una de composta..., i els àtoms no es veuen ni es poden pesar!

El procés de gestació de la teoria atòmica química, del qual foren protagonistes tres generacions de químics alhora que s'establien indústries químiques i emergia la professió de «químic», és un exemple excel·lent d'activitat científica, en la qual es combinen els reptes ex-

perimentals, intel·lectuals i econòmics. Per això, en els cursos de màster en didàctica de les ciències dels anys noranta a la UAB se li va dedicar una atenció preferent. El *Sunto di un corso di filosofia chimica*, que coneixíem en la versió alemanya, ens en mostra l'episodi final. Lluís Blancafort ens va traduir desinteressadament la versió alemanya del *Sunto* i diverses promocions d'alumnes del màster hi han treballat. Les reflexions, els dubtes, els aclariments de tots aquests professors i alumnes (recordem, especialment, Pau Serra, Llorenç Coll i Xavier Salvat) han confirmat l'interès d'aquest document per a tots aquells que estimen la química i que es pregunten pels seus fonaments i pel seu futur, que es construeix, també, a les aules.

Agraïm a la Societat Catalana de Química la publicació d'aquest text, que retorna els àtoms de la química (tan estranys, tan lluny de la nostra experiència sensible) a la química experimental i mostra que els científics poden ser, alhora, atents als fenòmens, rigorosos en les proves experimentals i capaços d'imaginar una nova realitat, on tot resulta més clar i ordenat gràcies a un llenguatge inventat amb molt d'esforç, amb la voluntat de comunicar idees i de compartir coneixement.

3

QUI VA SER STANISLAO CANNIZZARO?

Stanislao Cannizzaro va néixer el 13 de juliol del 1826 a Palerm, Sicília, i va morir el 10 de maig del 1910 a Roma. Va viure una època política convulsa, marcada pel Risorgimento, una ideologia nacionalista que va prendre volada a partir de la fi de Napoleó Bonaparte a Waterloo, l'any 1815. Després de la derrota de Napoleó, les potències europees (Gran Bretanya, Rússia, França, Alemanya i Àustria) havien refet les seves fronteres segons els interessos de les dinasties que governaven i no del poble italià. El descontentament envers els governants que eren considerats estrangers va anar evolucionant cap a una voluntat de refer la unitat d'Itàlia, que va saber liderar el ministre Cavour de Víctor Manuel II, del regne de Sardenya-Piemont. Camillo Benso, comte de Cavour, havia fundat el periòdic *Risorgimento* el 1847, a l'inici de la que seria una brillant carrera política. Lluitava per la unificació d'Itàlia, per un nou estat governat per un monarca italià, somni que es va fer realitat el 1871.

Quan va néixer Stanislao, Palerm formava part del regne de les Dues Sicílies, un dels diversos territoris de la península italiana que estaven governats per dinasties considerades «no italianes», vinculades als Habsburg o als Borbó, com els regnes de Sardenya-Piemont, Venècia, Nàpols, Llombardia, els Estats Pontificis, els grans ducats de Parma i Mòdena-Reggio. En néixer Cannizzaro, en el regne de les Dues Sicílies governava Francesc I de Borbó. Stanislao va ser el desè fill d'una família molt nombrosa, amb filiacions polítiques diverses. El seu pare, Mariano Cannizzaro, era magistrat i cap de la policia, amb bones relacions amb el govern dels Borbó; la seva mare, Anna di Benedetto, estava emparentada amb diversos membres actius, liberals antimonàrquics. Stanislao es va comprometre des de jove en el procés polític de la reunificació d'Itàlia i va participar en les diverses revoltes que varen culminar, finalment, en el regnat de Víctor Manuel II de la casa de Savoia, inicialment rei de Sardenya-Piemont, i, finalment, rei de tot Itàlia.

La seva implicació en la lluita política va influir en el desenvolupament de la seva carrera acadèmica com a químic i professor. De fet, el seu interès per la recerca científica formava part del model de país que desitjava per a Itàlia. Es va dedicar tant a promoure canvis polítics per a millorar el seu entorn com a construir un relat científic ben fonamentat que obrís nous camins al coneixement químic. Aquest doble objectiu de la seva vida va fer d'ell un prohom de reconegut prestigi al seu país i en l'àmbit acadèmic europeu. Ho veurem breument, fent un repàs de les fites més importants de la seva vida, del seu treball i de la seva lluita política.²

2. S'han consultat els articles següents: P. ROMÁN (2010), «Cannizzaro: químico, revolucionario y precursor de la tabla periódica», *Anales de Química*, 106 (2), p. 137-144; H. LEICESTER (1981),

Va fer els estudis primaris a casa seva; als deu anys (1836) va continuar la seva formació a l'Escola Normal i al Col·legi Carolina Calasancio, on va ser reconegut com a bon estudiant amb la medalla d'or de l'escola. Va tenir una bona formació en lletres i matemàtiques, però no en ciències. Malgrat això, les ciències li interessaven, i als quinze anys (1841) es va matricular a la Facultat de Medicina, l'única facultat de ciències a Palerm. Però no va acabar els estudis universitaris de medicina perquè, alhora, assistia amb interès creixent als cursos de fisiologia del professor Michele Foderà. Tots dos varen emprendre diverses recerques experimentals, que havien de fer a casa perquè no hi havia laboratoris ben equipats a la Universitat de Palerm. Varen ser aquests estudis els que orientaren Cannizzaro cap a la química, segurament també per influència d'un bon professor, Filippo Casoria (1790-1861), amb qui havia començat a aprendre-la. Gaudia amb els experiments que podien ser interpretats de manera teòrica i, quan ja va ser professor, va procurar sempre que els estudiants poguessin fer experiments en instal·lacions adequades.

La seva orientació professional es va definir arran de la seva participació en el setè congrés de científics italians, que es va celebrar a Nàpols, en el qual va presentar comunicacions sobre fisiologia. El físic Macedonio Melloni (1798-1854) s'hi va interessar; hi va reconèixer la capacitat recercadora del jove Stanislao i el va recomanar al prestigiós professor Raffaele Piria (1814-1865).

Piria s'havia format com a químic a París, amb Jean-Baptiste Bous-singault (1802-1887) i Jean-Baptiste André Dumas (1800-1884), i participava en les recerques pioneres de la seva època, centrades en

«Cannizzaro, Stanislao», a C. COULSTON GILLESPIE (ed.), *Dictionary of scientific biography*, 3, Nova York, Charles Scribner's Sons, p. 45-49.

l'anàlisi i la caracterització de substàncies orgàniques. En aquell moment estava impulsant la formació d'un centre especialitzat en química a la Universitat de Pisa, que ell volia que fos considerat d'excel·lència científica. Piria va oferir a Cannizzaro una plaça de *preparatore straordinario* de les demostracions experimentals relacionades amb les seves classes, en les quals el jove Cannizzaro també participava activament. Fou allà on la seva vida professional es decantà cap a la química. Piria el va incorporar al seu equip de recerca que en aquell moment investigava els glucòsids salicina i populina, derivats de la naftalina; havien posat a punt mètodes d'anàlisi elemental del nitrogen i s'estudiava la degradació de molècules complexes com les proteïnes a aminoàcids, una reacció molt difícil d'interpretar en aquell moment.

Cannizzaro va conèixer a Pisa els qui serien els seus amics i col·legues tota la seva vida, tant en l'aspecte acadèmic com polític: Sebastian de Luca (1820-1880) i Cesare Bertagnini (1827-1857), qui va morir jove. Va treballar a Pisa durant els cursos 1845-1846 i 1846-1847. Piria fou el seu autèntic mestre de química. Segons les seves paraules: «un model insuperable d'ordre, de precisió i d'elegància en l'experimentació i l'anàlisi.»³ Però les revoltes contra el govern a Palerm van interrompre, de moment, la seva feina com a químic, tot just quan començava a treballar de manera autònoma i a definir els seus interessos de recerca. Havia anat creixent el descontentament pel tracte que rebia Sicília per part del rei, com si fos només una província del feble regne de Nàpols.

Cannizzaro va interrompre la seva feina a la universitat a partir del juliol del 1847 i es va comprometre en la preparació de la revolta.

3. S. CANNIZZARO (1926), «Appunti autobiografici», a ASSOCIAZIONE ITALIANA DI CHIMICA GENERALE ED APPLICATA (ed.), *Stanislao Cannizzaro: Scritti vari e lettere inedite nel centenario della nascita*, Roma, Tip. Leonardo da Vinci, p. 1-10.

El gener del 1848, quan va esclatar la revolució contra el govern dels Borbó, va lluitar com a oficial d'artilleria a Messina. Un cop derrocat el govern monàrquic, va ser diputat (el més jove) per Francavilla i comissionat del govern revolucionari per a reclutar nous soldats, a Taormina. S'hi va quedar un cop firmat l'armistici, però va haver de fugir a Marsella l'any següent, l'abril del 1849, quan la revolta fracassà i es trencà l'armistici.

Restà exiliat lluny de Sicília molts anys. La unificació d'Itàlia fou, des de llavors, el seu objectiu polític. Però no va descuidar la seva formació científica; després de visitar les indústries químiques a Arles, Avinyó, Nîmes i Montpeller, va arribar a París a l'octubre, amb una carta de recomanació de Piria al químic francès Auguste André Thomas Cahours (1813-1891), que el va introduir al petit laboratori de Michel-Eugène Chevreul (1786-1889), annex a l'amfiteatre del Jardin des Plantes, actual Museu Nacional d'Història Natural. Va col·laborar amb el preparador François Stanislas Cloez (1817-1883) i va assistir als experiments que feia Edmond Fremy (1814-1894) al laboratori de Louis Joseph Gay-Lussac (1778-1850), que es comunicava amb el seu a través de l'amfiteatre.

Cannizzaro va assistir amb regularitat a les classes de Chevreul i de Gay-Lussac (que aquest sovint delegava en Fremy), i aprofità tant l'orientació pràctica del primer com la teòrica del segon. No va descuidar la recerca i va preparar el clorur de cianogen i diverses amines segons el mètode recent de Charles Adolphe Wurtz (1817-1884). També inicià l'estudi de la cianamida (1851) i els seus derivats, així com la seva obtenció a partir de l'amoníac i el clorur de cianogen en èter, conjuntament amb Chevreul i Cloez. Cannizzaro s'interessà, també, per aspectes més propis de la física, com la calorimetria i el treball amb gasos que era característic del laboratori de Gay-Lussac,

en el qual treballaven excel·lents experimentadors que mesuraven, també, les masses i els volums en les interaccions químiques entre gasos.

Els coneixements que va adquirir influenciaren probablement la seva decidida combinació de proves físiques i proves químiques pel que fa a l'estudi del comportament dels gasos, amb l'objectiu d'esbrinar quines són les unitats físiques en la interacció química. L'ús d'aquestes diverses proves li va permetre aclarir, uns anys més tard, quines eren les masses de les *unitats materials* que intervenien en les reaccions químiques, les quals, en alguns casos, es comportaven com partícules independents. Però no era gens fàcil avançar per aquest camí.

Malgrat la importància creixent de la química en la indústria i en l'ensenyament universitari, la recerca en química vivia moments convulsos. La química orgànica s'estava desenvolupant ràpidament, s'obtenien moltes substàncies i els mètodes d'anàlisi milloraven, però també es multiplicaven les polèmiques, de vegades ben aspres, sobre com havien de ser les explicacions dels fenòmens químics i els llenguatges simbòlics que les representaven. Estava en joc la interpretació de l'estequiometria que havia proposat John Dalton (1766-1844) amb la seva teoria atòmica i que havia permès imaginar la composició centesimal de les substàncies a partir de les seves unitats materials. Però aquestes unitats eren àtoms, molècules o equivalents? Jöns Jakob Berzelius (1779-1848) havia desenvolupat la proposta de Dalton interpretant les lleis estequiomètriques en termes d'àtoms dels elements amb masses fixes; però les seves genials aplicacions de la teoria atòmica a la química inorgànica no resultaven prou adequades per a imaginar com estaven formades les entitats químiques *orgàniques*. Berzelius va morir força decebut per aquest aparent

fracàs de la teoria atòmica. Les teories d'Amedeo Avogadro (1776-1856), encara professor a Torí, que haurien permès diferenciar els àtoms i les molècules, no havien estat acceptades pels químics per raons diverses; tampoc no s'havien difós de manera adequada. Hem de suposar que Cannizzaro es deixava interpel·lar per aquestes qüestions, alhora que participava des de París en les recerques dels centres acadèmics més importants del món en aquell moment.

L'estada a França, si bé inicialment condicionada per raons polítiques, li va permetre completar la seva formació tècnica (en la indústria química), la recerca i la docència a la universitat. També va conèixer químics notables compromesos en les recerques pioneres en aquell moment i en els seus problemes, entre d'altres: Faustino Malaguti (1802-1878) (un italià exiliat com ell), Henri Victor Regnault (1810-1878), Charles Adolphe Wurtz i Jean-Baptiste Dumas, omni-present en tots els càrrecs importants relatius a la química, al seu ensenyament i a les seves aplicacions.

L'octubre del 1851 va ser convidat pel ministre d'Instrucció Pública del Govern de Sardenya-Piemont a fer de professor de química, mecànica i física al Collegio Nazionale di Alessandria, al Piemont, pels seus mèrits científics;⁴ es posava a la seva disposició un laboratori per a fer les demostracions experimentals i tenia un preparador que l'ajudava. Aquesta invitació formava part d'un pla per a potenciar l'excel·lència universitària en química. Va dubtar, però finalment va acceptar la proposta, segurament degut al desig de participar en projectes acadèmics i polítics amb els amics que havia deixat uns anys abans, Piria i Bertagnini, amb els quals no havia perdut mai el con-

4. El regne de Sardenya-Piemont estava esdevenint el motor de la unificació d'Itàlia degut a la feina del seu ministre liberal Camillo Benso di Cavour.

tacte gràcies a una correspondència fluida. No tenia alumnes en el seu curs especialitzat i es va dedicar a donar lliçons públiques a les quals assistien ciutadans i treballadors interessats per les ciències.

Volia continuar els seus estudis sobre la cianamida, però va deixar aquesta recerca quan Cahours i Cloez van publicar els seus resultats sobre aquest tema. Es va dedicar, llavors, a treballar sobre l'alcohol benzoic, que va obtenir a partir de la interacció entre l'hidròxid potàssic i el benzaldehid. Amb això, va posar a punt el que es coneix com a *reacció de Cannizzaro*, la desproporció d'un aldehid aromàtic (o metanal) en l'àcid i l'alcohol corresponent, en medi fortament bàsic. Va continuar la recerca sobre aldehids aromàtics en col·laboració amb Bertagnini. Els tres amics, Cannizzaro, Piria i Bertagnini, compartien els seus interessos científics i polítics, i també bons moments de lleure.

El 1855 és nomenat professor a la Universitat de Gènova, alhora que el seu amic Piria ho és a Torí i Bertagnini a Pisa, segons una maniobra política que buscava la millora de la recerca i la docència des d'una posició política progressista a la qual s'oposaven els acadèmics més conservadors. Inicià el curs amb una lliçó sobre *La chimica e le scienze naturali*, un document en el qual exposa les seves idees sobre el sentit de la ciència, de la química i del seu ensenyament, i que repetirà en començar cada curs lectiu fins al 1861. Aquest discurs és testimoni que el seu compromís docent és una faceta més de la seva tasca científica. A final del 1857 es mor sobtadament el seu amic Bertagnini degut a un agreujament de la tuberculosi que patia en tornar de Nova York. Va ser un esdeveniment que el va entristir molt, perquè eren molt amics i compartien uns mateixos ideals polítics i científics; el recordarà tota la vida.

La seva situació professional i econòmica millorà. Es va casar amb

Harriet Withers (1857), filla d'un clergue anglicà, segons el ritu de l'Església Unida d'Anglaterra, malgrat l'oposició de la família de Cannizzaro, que era catòlica convençuda en un país en el qual tot-hom és religiós i catòlic. El primer fill de la parella, Mariano, va néixer l'any següent, el 1858.

Tot i tenir, ara, una situació estable, la seva recerca a Gènova es va veure entorpidada per l'estat del laboratori, que ell descriu com un recambró humit i fosc i sense ni tan sols el necessari per a les demostracions experimentals més elementals de les lliçons.⁵ No va poder iniciar nova recerca ni continuar la que ja estava fent sobre els aldehids aromàtics fins que va disposar d'un nou laboratori en el pis superior de l'edifici universitari. Però estava obligat a publicar articles científics per a donar evidències de l'excel·lència científica que l'havia fet merèixer la càtedra! Tenia una part de professors conservadors en contra de la seva promoció.

El mateix any 1855 de la seva incorporació a Gènova, Piria i Carlo Matteucci (1811-1868) inicien la publicació de la revista *Il Nuovo Cimento: Giornale di Fisica, Chimica e Scienze Affini*, i Cannizzaro va tenir l'oportunitat de fer-hi aportacions diverses, que en gran part consistien en comentaris i resums no signats sobre articles científics de químics reconeguts: de Dumas sobre densitats de vapor anòmales; de William Odling (1829-1921), Hermann Kolbe (1818-1884) i Wurtz sobre les masses atòmiques correctes en les fórmules moleculars. Aquests eren temes controvertits, que no permetien una teoria unificada de la química i que feien difícil el seu ensenyament. Cannizzaro també publicà treballs de recerca que, junt amb la correspondència que mantingué amb Marcelin Pierre-Eugène Berthelot (1827-1907),

5. S. CANNIZZARO (1926).

Cahours i Wurtz, el donaren a conèixer a la comunitat científica internacional.⁶

Però la seva publicació principal és la que escriu amb motiu de la seva docència a la Universitat de Gènova, que presenta com a carta al seu col·lega i amic Sebastian de Luca, professor a Pisa. El treball porta el títol *Sunto di un corso di filosofia chimica*; el va publicar l'any 1858, quan els químics acadèmics discutien aferrissadament sobre quines eren les fórmules més adients per a representar les substàncies, i semblava que la teoria atòmica, que alguns defensaven com a fonament teòric de la química, era una quimera. Aquest article arribarà a ser molt conegut i valorat.

En el *Sunto*, Cannizzaro exposa l'esquema que segueix a les seves classes per a fer entendre als seus alumnes la teoria atòmica química. Però la publicació no és només una descripció d'un curs reeixit, sinó que és una exposició ben raonada que busca convèncer els lectors que la teoria atòmica química es fonamenta en evidències experimentals, i que, a partir d'aquesta, es poden escriure les fórmules de manera única i fiable. Ho fa magistralment, i dedica una atenció prioritària a la llei del seu compatriota Amedeo Avogadro, que havia estat professor a Torí i havia mort poc abans. En el document es reconstrueixen les recerques contemporànies que es podien interpretar en el marc de la teoria atòmica, i ho fa de tal manera que la determinació de les masses atòmiques queda perfectament fonamentada des d'un punt de vista teòric i experimental. Amb això, aquest document il·lustra una de les característiques més importants de la docència, que de vegades s'oblida o es menysté: la funció de l'ensenyament

6. L. PAOLINI (ed.) (1992), *Lettere a Stanislao Cannizzaro: Scritti e carteggi 1857-1862*, Palermo, Università di Palermo, Facoltà di Scienze i Tipografia A. C., coll. «Seminario di Storia della Scienza», 2.

en la configuració de les disciplines, fins al punt que Javier Echeverría⁷ el considera un dels contextos de l'activitat científica.

L'activitat de Cannizzaro al llarg dels anys passats a Gènova va tenir també una dimensió política. Les províncies emiliana i toscana del nord d'Itàlia estaven abocades, ja el 1859, a la unificació amb el regne de Sardenya-Piemont sota la corona de la casa de Savoia i volien modernitzar l'ensenyament superior. Cannizzaro també estava convençut de la importància de l'ensenyament superior per al desenvolupament econòmic del país, que requeria que l'ensenyament fos de qualitat, i així ho manifestava. El prestigi de Cannizzaro al seu país anava augmentant. Es comptava amb les seves idees i els seus suggeriments, i la seva amistat amb membres notables de l'Administració i de les universitats ajudava a donar-los a conèixer. Les universitats del nord d'Itàlia, immerses en les expectatives del Risorgimento, el reclamaven. Va rebre invitacions a ocupar càtedres a Mòdena i a Pisa, segons un projecte que pretenia incorporar, també, Sebastian de Luca a Florència. També li van oferir una càtedra a Nàpols. Però no va acceptar cap d'aquestes temptadores ofertes, perquè també li milloraven les condicions per a la seva feina a Gènova, en esdevenir director de laboratori⁸ i rebre nous encàrrecs docents.

Els esdeveniments polítics que s'estaven produint i la seva família també el condicionaven. La seva dona havia donat a llum una filla, Ana, el maig d'aquell any, i segurament estava pendent del que passava a Sicília, on vivien. L'any 1860, el mateix del Congrés Internacional de Químics a Karlsruhe, es produeixen canvis polítics impor-

7. J. ECHEVERRÍA (1995), *Filosofía de la ciencia*, Madrid, Akal, p. 124.

8. L. CERRUTI (1985), «Stanislao Cannizzaro e la storia della chimica: l'opera storica», a P. PIZZAMIGLIO (ed.), *Aspetti della storia della scienza nella tradizione italiana*, Milà, Università Cattolica di Milano, p. 27-47.

tants. Els governs del sud d'Itàlia no estaven d'acord amb la unificació que ja havia triomfat al nord, però, després d'un any de revoltes, Garibaldi consolida la revolta de Sicília contra el rei Borbó, Francesc II, i Cannizzaro es deixa seduir de nou per la política: veu el camí obert per a tornar a la seva ciutat natal després de tants anys d'exili. Resta expectant, seguint de prop els esdeveniments, amb ganes de contribuir a la lluita.

El juliol del 1860, poc abans d'anar a Karlsruhe, demanà permís a la universitat per anar a Palerm, a visitar la seva mare i la seva germana, a les quals no veia des que es va haver d'exiliar, el 1849. En obtenir-lo, embarcà cap a Palerm amb la seva dona i el fill; la nena es queda a Gènova amb la germana de Harriet i amb una dida. Alhora, Garibaldi deixa de moment l'activitat militar, torna a Sicília i reorganitza el govern. Al mateix temps, Cannizzaro obté l'autorització del rector per a viatjar a Karlsruhe i el passaport per part del ministeri; marxa cap a Karlsruhe a final d'agost amb Angelo Pavesi (1830-1896).

Va tornar a Gènova a mitjan setembre, però no s'hi va quedar; endarrerí el retorn definitiu a la seva càtedra. Sicília, acabada d'alliberar dels Borbó (el rei havia marxat de Nàpols el 6 de setembre i Garibaldi havia derrotat els monàrquics de Nàpols el primer d'octubre), bull d'iniciatives en aquella tardor. Es constituí un Consell Superior d'Instrucció Pública per a Sicília i Cannizzaro va ser convidat a formar-ne part; també va passar a formar part del Consell Extraordinari de l'Estat de Sicília, cosa que mostra, un cop més, la consideració que mereixien les seves aportacions.

Hi havia una ferma convicció, que Cannizzaro compartia, que un bon ensenyament ha de repercutir en la governança del país i en la millora econòmica; preocupava l'ensenyament públic superior, en una universitat que ara era laica (s'havia posat fi als ordes religiosos

que s'ocupaven de l'ensenyament). No és gens estrany, per tant, que Cannizzaro no accepti les ofertes de càtedra que se li fan, com hem vist, a Pisa i Florència, i que no acabi d'incorporar-se al seu curs de química a Gènova, perquè se li obrien perspectives interessants que li podrien permetre continuar la seva carrera acadèmica a la seva ciutat natal, Palerm. És cert que alguns amics l'alertaven del perill de perdre tot el que havia guanyat a França i a Karlsruhe (és a dir, un lloc en l'escena internacional), i que tot el que guanyés en política ho perdés com a químic. De fet, la Universitat de Palerm no podia garantir en aquell moment ni tan sols el sou dels seus professors.

El 21 d'octubre del 1860 es guanyà el plebiscit sobre l'annexió del sud (que ja havia estat unificat per Garibaldi) al nord governat per Víctor Manuel II. El 26 d'octubre va tenir lloc la trobada històrica entre el general Garibaldi i el rei, que tenia el significat d'una adhesió del general a la política de la casa de Savoia i no a la lluita per una república del sud que promovia Mazzini, contrari a la política del ministre Cavour. En aquest moment, gairebé tot Itàlia queda unificada sota el govern de la casa de Savoia; resten només una part dels Estats Pontificis (Roma). A final de novembre acaba el govern al qual Cannizzaro havia donat confiança, però Sicília ja formava part del regne d'Itàlia.

El seu amic i col·lega (i antic professor) Piria era en aquest moment titular al dicasteri de la Instrucció Pública del Govern de Nàpols i li ofereix una càtedra de química ben remunerada, a Nàpols. Cannizzaro no s'hi pot negar, i no ho fa. Finalment, reprèn les obligacions acadèmiques; torna a Gènova a començament de gener i rep el nomenament de professor a Nàpols. Però els canvis se succeeixen a gran velocitat, la situació al sud d'Itàlia és molt fluida i aviat es concreten noves ofertes del nou govern, ara a Palerm. A l'octubre

del 1861 accepta una càtedra de química orgànica i inorgànica, creada per a ell, a la Universitat de Palerm i comença a establir contactes per tal de formar un equip de químics amb el qual pugui emprendre recerques al nou Laboratori Químic de la Règia Universitat de Palerm. Romandrà en aquesta ciutat durant deu anys, investigant sobre compostos aromàtics i amines, i també dedicat a millorar l'ensenyament amb la finalitat, a la qual adaptava la seva docència, que els seus alumnes esdevinguin competents en les matèries que aprenen i siguin capaços d'endegar les innovacions que el país necessita.

Malgrat la poca rellevància internacional de la petita ciutat de Palerm i la seva nul·la tradició en recerca en química, Cannizzaro va aconseguir fer-ne un centre de referència. El primer químic que va respondre a la seva crida va ser el francès Alfred Naquet (1834-1916), que va restar-hi com a amic i col·laborador. També s'hi interessà des del començament l'austriac Adolf Lieben (1836-1914), que esdevindrà un important professor a Viena i, més endavant, Wilhelm Körner (1839-1925), que descobrirà un mètode per a localitzar els substituents en l'anell de benzè. Va formar químics brillants, com Hugo Schiff (1834-1915). La correspondència de Cannizzaro en aquesta època mostra el seu interès per a construir un laboratori modèlic, busca inspiració en els dissenys dels laboratoris alemanys i cerca recursos per a la compra dels instruments moderns que haurien de contenir. Palerm va esdevenir el centre de l'educació química a Itàlia.

Cal retrocedir una mica i tornar al Congrés Internacional de Químics de Karlsruhe (1860), en el qual Cannizzaro va intervenir activament, i al *Sunto*, que hi va resultar estratègic. Va ser el seu antic professor Piria qui va animar Cannizzaro a participar en el Congrés, junt amb el seu col·lega i amic Angelo Pavesi, professor a la Universitat de Pavia. El Congrés havia estat convocat per August Friedrich

Kekulé (1829-1896) i Karl Weltzien (1813-1870) per a aclarir els conceptes *molècula*, *àtom*, *equivalent*, *atomicitat* i *alcalinitat*, entre d'altres.

Cannizzaro no estava en el centre de les polèmiques que enfrontaven bona part dels químics alemanys amb els francesos entorn de la teoria atòmica i les fórmules de les substàncies, que no eren percebudes de manera tan dramàtica pels anglesos, els quals s'adaptaven tant als uns com als altres. Hi ha qui el podia considerar provincià, perquè era professor d'una universitat poc important. Però ell estava ben actiu en la recerca i veia clar que els problemes de la formulació química es podien resoldre posant ordre en les diferents propostes i escollint les que es podien relacionar de manera coherent. La història parla del temperament fogós de Cannizzaro, i el podem imaginar intervenint apassionadament per a defensar allò que veia clar: que la teoria atòmica introduïa racionalitat a la química i permetia relacionar perfectament els fets químics, les seves matemàtiques (els aspectes quantitius: l'estequiometria) i els llenguatges que les representaven (els símbols i les fórmules).

La proposta de Cannizzaro permetia aclarir la diferència entre els conceptes *àtom*, *molècula* i *equivalent*, i calcular de manera fiable les masses atòmiques dels elements químics. Tot i això, el Congrés va acabar sense acord, però Angelo Pavesi va repartir còpies del *Sunto* i la lectura tranquil·la del document, ja acabat el Congrés, va convèncer alguns dels qui hi havien assistit i es van anar acceptant les seves idees.

El principal guany que va aportar l'acceptació de les idees de Cannizzaro en el *Sunto* va ser aconseguir una llista única de masses atòmiques i, amb això, una millora important de les fórmules de les substàncies (tant de les simples com de les compostes) i de les equacions químiques; aquesta millora va fer emergir noves preguntes teò-

riques, com les referents a la valència (o atomicitat) i al reconeixement de la diferència entre substància simple i element químic.⁹ Tot això va fer possible la classificació dels elements que proposaren Dmitri Ivànovitx Mendeléiev (1834-1907) i Julius Lothar Meyer (1830-1895). Mendeléiev va enunciar la llei de periodicitat: la variació periòdica de les propietats químiques dels elements i dels seus compostos en funció de les seves masses atòmiques creixents. Aquestes taules, elaborades inicialment per a facilitar l'ensenyament de la química, foren alhora, en elles mateixes, un gran retaule que mostrava les regularitats en els canvis químics i que suggeria noves preguntes sobre les causes de la reacció química que no trobaven encara una resposta prou convincent.

El treball docent i de recerca de Cannizzaro en aquesta època està marcat pels resultats del Congrés de Karlsruhe, que és recordat pels químics que hi assistiren com un fracàs de la posició antiatomista de Dumas i com un pas endavant de la teoria atomista gràcies a la fonamentació empírica que Cannizzaro havia mostrat de manera magistral.¹⁰ Per exemple, Cahours, en una carta, un parell de mesos després del Congrés, al qual no havia pogut assistir, li diu: «He escoltat per tot arreu que en el Congrés de Karlsruhe us heu guanyat totes les simpaties pel vostre bon criteri, l'originalitat dels vostres punts de vista i la manera elegant i fàcil d'exposar-los».¹¹ La teoria atòmica

9. La classificació de Mendeléiev va ser d'elements, no de substàncies simples. B. BENSAUDE-VINCENT i I. STENGERS (1997), *Historia de la química*, Madrid, Addison-Wesley Iberoamericana, SA, p. 118-120. Vegeu, també, P. ROMÁN (2010).

10. C. de MILT (1951), «The Congress at Karlsruhe», *Journal of Chemical Education*, 28 (8), p. 421-425.

11. «J'ai appris de tous les cotes qu'au Congrès de Karlsruhe vous aviez gagné toutes les sympathies pour votre sens droit, l'originalité de vos vues et la manière élégante et facile avec laquelle vous les aviez exposées.», a L. PAOLINI (ed.) (1992).

dels químics, que molts discutien i que no tots acceptaven (no ho va fer Berthelot, per exemple), va mostrar a partir d'aquell moment, cada vegada més, la seva utilitat, tot i que no es va tenir una confirmació física de l'existència dels àtoms fins als primers vint anys del segle xx. Però la teoria atòmica química no reclamava l'existència real de partícules amb un comportament químic; no li calia aquesta confirmació perquè no es basava en un àtom real encara desconegut. Ara podem pensar que en realitat introduïa una magnitud nova, la quantitat de substància amb la seva unitat, el mol, que no ha estat reconeguda de manera formal fins fa poc.¹² Aquest àtom químic suggeria, és clar, la presència d'aquesta inabastable partícula, l'existència de la qual encara es feia més difícil d'acceptar per a molts químics.

Tornem al relat històric. El 1862 Cannizzaro va ser nomenat *giurato aggiunto* (jurat adjunt) a l'exposició de Londres, que l'obligà a anar-hi amb permís del ministre. Al maig de l'any següent va néixer la seva filla petita, Franca, i un parell de mesos després va ser nomenat rector de la Universitat de Palerm, càrrec que va mantenir fins al 1868. El 1865 va esdevenir membre de l'Accademia Nazionale delle Scienze.

La situació política a Itàlia va tornar a canviar. El 1870 esclatà la guerra francoprussiana, s'acabaren de conquerir els Estats Pontificis i s'incorporà Roma a la Itàlia unificada. Amb això, es va poder donar per acabada la reunificació o Risorgimento. Si bé mai abans no havia existit «Itàlia» com a únic país, el territori de la península havia mantingut un cert lligam pel fet de ser considerat una extensió de Roma, i això permet comprendre l'esperit nacionalista que qualla,

12. La magnitud «quantitat de substància» és la més pròpia de la química i ha estat reconeguda com a magnitud fonamental per la Unió Internacional de Química Pura i Aplicada (IUPAC) el 1967 i en l'ensenyament pel Butlletí Oficial de l'Estat (BOE), de 3 de novembre del 1989.

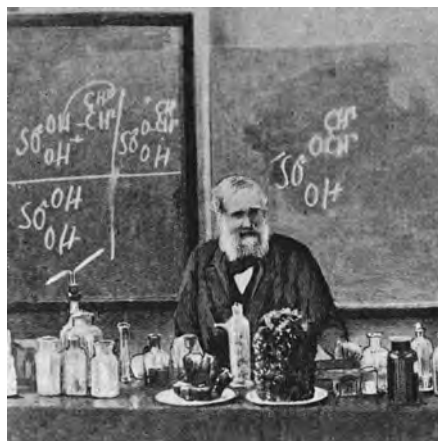


FIGURA 1. Cannizzaro a l'aula, a S. CANNIZZARO (1926), «Appunti autobiografici», a ASSOCIAZIONE ITALIANA DI CHIMICA GENERALE ED APPLICATA (ed.), *Stanislao Cannizzaro: Scritti vari e lettere inedite nel centenario della nascita*, Roma, Tip. Leonardo da Vinci.

ara, en el nou estat i que pot ser anomenat *ressorgiment* d'alguna cosa que ja existia.

Cannizzaro i Schiff varen fundar una nova revista de recerca, *Gazzetta Chimica Italiana*, el 1871, a Palerm. Aquest nom reflecteix la nova situació política: la Itàlia ja unificada. El 1871 se li ofereix una càtedra de química a Roma, que acceptà i que mantindrà fins a la seva mort, tot i que, amb això, ha de deixar Palerm, on ha fet una gran tasca científica i docent, com ja hem vist (figura 1). Malgrat els esforços i les declaracions polítiques, el nord es desenvolupa econòmicament i políticament millor que el sud, on va creixent el convenciment que la reunificació ha estat una conquesta del sud per part del nord d'Itàlia, amb el desànim que se'n deriva. Sicília es va empo-

brint. El seu compromís polític es manté: el mateix any 1871 se'l nomena senador «pels seus mèrits polítics», però no s'esmenten els acadèmics, com ell hauria volgut.

A Roma només disposava d'un laboratori mal equipat que era insuficient per als seus plans de recerca. A causa d'això, fundà un institut de química en el que fou un monestir de monges (el monestir de Sant Llorenç), per tal de tenir millors condicions per a la recerca. Aquest institut, on desenvoluparà importants recerques en el futur, serà considerat una mostra del nivell que ha assolit la ciència en la nova Itàlia. La recerca de Cannizzaro es va continuar desenvolupant en l'àmbit dels productes naturals i es dedicà a determinar l'estructura de la santonina, un producte derivat del naftalè.

El valor científic del *Sunto* es va fer evident per la influència decisiva que va tenir en la determinació segura de fórmules fiables. La química va disposar, finalment, d'un llenguatge potent per a representar les substàncies i els processos i d'uns fonaments teòrics que es podien aplicar tant a la química orgànica com a la química inorgànica.

El mèrit de Cannizzaro va ser reconegut amb la medalla Faraday de la Chemical Society de Londres (1872) i amb la medalla Copley de la Royal Society (1891). En els seus discursos d'agraïment hi és sempre present la funció de la teoria atòmica, imprescindible per tal que la química tingui un fonament racional i empíric. I l'any 1873 va formar part de l'Accademia Nazionale dei Lincei i va ser nomenat soci estranger de l'Académie Française.

La seva dedicació a la política va acompanyar sempre la seva dedicació acadèmica. Va ser vicepresident del Senat, membre del Consell d'Instrucció Pública i es va dedicar a la promoció de l'educació i de la salut pública. El 1903 va ser nomenat president de l'Accademia Nazionale delle Scienze, càrrec que va mantenir fins a la seva mort.

L'any 1906 va presidir encara el Congrés Internacional de Químics, en el qual es va reconèixer la seva aportació crucial a la teoria atòmica química, que ja era acceptada en aquell moment per la majoria dels químics i que s'estava desenvolupant de manera sorprenent degut a l'estudi de les radiacions.

A la fi de la seva vida, Cannizzaro era una personalitat reconeguda a Itàlia pels seus mèrits polítics i científics. El dia de la seva mort,



FIGURA 2. Mausoleu de Stanislao Cannizzaro al Pantheon degli Uomini Illustri de Sicília, a Palerm (Pascual Román).

el 10 de maig del 1910, va ser un dia de dol general a Itàlia. Va ser enterrat al costat de la seva muller, però de manera que només ell reposa en terra consagrada, ja que ella no era catòlica (figura 2). El seu mausoleu, a Palerm, on es varen traslladar les seves restes, reflecteix l'estima i admiració dels seus contemporanis. En el discurs que es pronuncià en el funeral es va presentar la teoria atòmica com a «simplicitat en la complexitat», i es va fer èmfasi en un estil de docència que fa aportacions a la recerca i a la inversa: la docència i la recerca s'enriqueixen una a l'altra. Per tot l'anteriorment exposat, el volem recordar ara, tot fent honor a la seva figura dintre la col·lecció «Clàssics de la Química».

4

ELS PROBLEMES DE LA QUÍMICA EN EL SEGLE XIX

Per tal de comprendre la importància del *Sunto di un corso di filosofia chimica* («Compendi d'un curs de filosofia química»), cal situar-se en el seu context històric. Ho farem en aquest apartat, en el qual veurem els problemes teòrics als quals s'enfrontava la química en el moment que es va convocar el primer Congrés Internacional de Químics (1860), en què es va donar a conèixer aquest document. Intentarem imaginar la tasca dels químics europeus al llarg d'aquests anys (1800-1860). Tots ells eren recercadors i docents dedicats a una disciplina emergent, la química, que multiplicava de manera espectacular les substàncies (artificials) que s'obtenien i s'identificaven en els laboratoris. Es milloraven les instal·lacions i els instruments, i l'experimentació esdevenia cada vegada més fiable i contrastada, gràcies a les revistes científiques que anaven apareixent.

La química era una disciplina que es consolidava per les aplicacions que tenia a la indústria i a la medicina. Però hi havia dificultats

greus per a ordenar i classificar les substàncies orgàniques segons un criteri teòric. La teoria atòmica química, desenvolupada per Jöns Jakob Berzelius en el camp de la química inorgànica, no es podia aplicar fàcilment als processos de la química orgànica; no es determinava amb exactitud la massa dels àtoms ni es podien escriure fórmules fiables: la connexió entre el laboratori i la representació general dels fenòmens químics en termes d'àtoms, que donava lloc a les fórmules, es trencava.

Els problemes eren prou importants per a justificar que calia parlar-ne, que calia aclarir el significat dels conceptes bàsics de la química (*àtom*, *molècula* i *equivalent*) i la manera de representar-los per a poder explicar els resultats experimentals de la feina del laboratori, sempre cabdal per als químics. S'atribueix a Kekulé la iniciativa de convocar, amb Wurtz i Weltzien, un Congrés Internacional de Químics al qual varen assistir 127 químics de dotze països.¹³

Cannizzaro mostra en el *Sunto* que la teoria atòmica química proporciona un fonament teòric a la química que és molt útil. El curs de química, que ell havia dissenyat per a convèncer els estudiants, va acabar seduint, també, els professors, pels beneficis pràctics que se n'obtenien i per l'elegància de l'explicació. Per això, els debats al Congrés i l'aportació de Cannizzaro donarien unitat a aquest capítol, si fóssim capaços de reproduir-los. El que farem és retrocedir uns seixanta anys, per poder-nos-ho mirar amb la perspectiva històrica necessària i poder valorar, així, el significat de l'àtom de la química,

13. Un dels químics assistents va ser Ramón Torres Muñoz de Sana, professor de química de la Universitat Central de Madrid. M. J. Nye (ed.) (1986), «Account of the sessions of the International Congress of Chemists in Karlsruhe, on 3, 4 and 5 September 1860», a *The question of the atom: From the Karlsruhe Congress to the First Solvay Conference, 1860-1911*, Los Angeles i San Francisco, Thomas Publishers, p. 5-28, esp. p. 8.

que és una creació intel·lectual genial amb un vessant lingüístic especialment rellevant.

Observarem amb més detall alguns dels episodis significatius d'aquesta etapa, 1800-1860, tan important per a la química; així, podrem fer nostres els problemes i valorar la creativitat amb la qual es van superar i resoldre. Ens ocuparem, sobretot, de les dificultats de calcular masses atòmiques i d'assignar fórmules a les substàncies, que és el que Cannizzaro va superar i que va permetre disposar d'unes fórmules fiables, un llenguatge extraordinàriament útil per a la recerca en química i per a comunicar-la.

UN NOU LENGUATGE, A PARTIR DE LES PROPORCIONS FIXES EN LA INTERACCIÓ QUÍMICA: EL PUNT DE PARTIDA

El segle XVIII va acabar i moltes coses van canviar en començar el segle XIX. L'esperit raonador i argumentador de l'*Encyclopédie*, que s'interessava per idees amb les quals elaborar explicacions generals sobre el funcionament del món, va ser substituït per un desig de coneixement especialitzat que donava lloc a diferents disciplines independents unes de les altres, que volien disposar de més llibertat en les seves preguntes específiques i en establir els mètodes de recerca i explicatius propis. La química fou una d'aquestes disciplines emergents. Els químics que treballaven en centres acadèmics a començament del segle XIX compartien acords més o menys explícits de caire materialista i experimentalista, i tot plegat convergia en l'acceptació del llenguatge teòric que, segons Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794), havia d'expressar la composició elemental i quantitativa de les substàncies. La recerca s'havia de basar en la balança i altres instruments, segons l'orientació quantitativa que prenien totes les ciències a l'albada del segle XIX.

Amb Lavoisier, les substàncies simples conegudes van passar a ser els elements dels materials, i restà oberta la possibilitat que se'n trobessin de nous.¹⁴ Calia conèixer quines substàncies simples o elements¹⁵ els formaven i quina quantitat hi havia de cada un d'ells, que s'acostumava a expressar en percentatge. Els mètodes d'anàlisi de la composició de les substàncies, fonamentats en les lleis de conservació de la massa que Joseph Louis Proust (1754-1826) va enunciar (1795) i la llei de proporcions recíproques o equivalents (1792), enunciada per Jeremiah Richter (1762-1807), permetien determinar-ho. Però, amb quins criteris es podien comparar aquests percentatges? Quina informació rellevant donen? Com es pot interpretar, per exemple, que l'aigua té un 88 % d'oxigen i el nítro un 48 %? Amb l'agorurada hipòtesi atòmica de John Dalton, els químics varen poder donar un significat més adequat a les seves anàlisis i una manera de comunicar els resultats més suggeridora i, per tant, més útil.¹⁶

Dalton fou un meteoròleg interessat en la composició de l'atmosfera i el comportament dels gasos. Era un seguidor de Newton i, com a bon newtonià, donava per fet que la matèria estava feta d'àtoms i que, per tant, també ho estaven els elements; i que aquests àtoms dels elements, com que eren materials i no es podien convertir els uns en els altres, tenien una massa pròpia que es mantenia en la interacció química. Considerava que els gasos de l'atmosfera es trobaven mesclats de manera purament mecànica perquè els àtoms iguals es repel·lien, i per això podia explicar fàcilment que la solubilitat dels

14. A. L. LAVOISIER (1789), *Traité élémentaire de chimie*, Paris, Cuchet, 2 v.

15. La diferència entre *substància simple* i *element* no serà explícita fins que Mendelèiev construeixi la taula periòdica dels elements. Vegeu B. BENSUAUDE-VINCENT i I. STENGERS (1997).

16. La llista de substàncies simples de Lavoisier era provisional; amb Dalton, es transforma en una llista de «peces fonamentals» dels materials.

gasos depengués de la pressió parcial del gas al damunt de la solució;¹⁷ però la seva recerca li demostrà que les solubilitats de gasos diferents són diferents també i això no ho podia explicar. Per això, va buscar una correlació entre solubilitat i complexitat de les partícules i va suposar que les partícules més complexes, amb més massa, seran les menys solubles. Per tal de poder comprovar la seva hipòtesi, calia comparar la massa dels àtoms dels gasos dels quals s'ocupà i, per a fer-ho, utilitzà dades químiques sobre les proporcions de combinació. No va fer servir les densitats dels gasos com fora d'esperar, perquè s'adonà que, si bé la densitat del gas pot relacionar-se amb la de les partícules, no pot ser el mateix perquè alguns gasos compostos (com l'aigua) són menys densos que els elements que els componen.¹⁸

Dalton disposava de les dades que li proporcionaven les lleis estequiomètriques i les utilitzà per a determinar la massa dels àtoms conjuntament amb la seva regla o hipòtesi de màxima simplicitat. Segons aquesta hipòtesi, si dos elements A i B formen un sol compost, és que interacciona un àtom de cadascun i la fórmula d'aquest compost és AB. Per tant, la relació de masses dels elements en el compost és la mateixa que hi ha entre la massa dels seus àtoms. Per exemple, si la composició centesimal de l'aigua és aproximadament 12 % d'hidrogen i 88 % d'oxigen, i suposem que l'hidrogen i l'oxigen es combinen àtom a àtom, la massa de l'àtom de l'oxigen resulta aproximadament vuit vegades més gran que la de l'àtom de l'hidrogen; podem assignar als àtoms les masses relatives 1 per a l'hidrogen i 8 per a l'oxigen. En tots els compostos en els quals intervinguin aquests elements, les seves quantitats es podran expressar com a

17. Segons la llei enunciació pel seu amic William Henry, el 1803.

18. J. DALTON (1810), *A new system of chemical philosophy*, part II, Manchester i Londres, S. Russell i R. Bickerstaff.

múltiples de la massa de l'àtom, ja que aquest és indivisible. El que el va orientar definitivament cap a la teoria atòmica va ser la sorpresa, en analitzar el gas dels aiguamolls (metà) i el gas etilè, de veure que la relació entre les quantitats de carbó que es combinaven amb una mateixa quantitat d'hidrogen era 1:2. Els nombres sencers suggerien que la combinació química es feia entre paquets de massa elemental que intervenien sense dividir-se i que es podien anomenar *àtoms*. Dalton trobà, també, aquestes relacions de nombres sencers en els òxids de nitrogen i va formular una nova llei estequiomètrica, la llei de proporcions múltiples (1803), confirmada per les recerques d'altres científics, com William Hyde Wollaston (1766-1828), que va treballar activament en la recerca d'aquestes masses d'interacció química.

La primera referència a la teoria atòmica, amb una «Taula dels pesos relatius de les darreres partícules dels gasos i d'altres cossos» (que Dalton ja havia calculat el 1803), apareix en el llibre del seu amic Thomas Thomson.¹⁹ La taula va produir admiració perquè es donava una massa a una entitat inabastable, tot i que aquests pesos es van haver de corregir ben aviat. El llibre de Dalton,²⁰ en el qual presenta la seva teoria atòmica, apareix en tres parts, publicades entre 1808 i 1827.

A partir de les nombroses dades estequiomètriques de les quals ja podia disposar, Dalton va calcular masses atòmiques i fins i tot proporcionà un suport visual als seus àtoms amb maquetes formades per boles de fusta connectades amb varetes, que va fer servir per a ense-

19. T. THOMSON (1807), *A system of chemistry*, 3a ed., Edimburg, Londres i Dublín, Bell & Bradfute and Balfour, J. Murray i Gilbert & Hodges, 4 v.

20. J. DALTON (1808), *A new system of chemical philosophy*, part I, Londres, R. Bickerstaff; (1810), part II, Manchester i Londres, S. Russell i R. Bickerstaff; (1827), part III, Manchester i Londres, S. Russell i G. Wilson.

nyar la teoria atòmica als seus deixebles. I simbolitzà els àtoms dels diferents elements amb dibuixos que aviat Berzelius i altres químics substituïran per les lletres inicials dels elements.

La conseqüència de la proposta de Dalton és admetre que els àtoms dels elements tenen masses diferents, que aquesta massa els caracteritza i que es poden calcular masses relatives dels àtoms. Amb això, les composicions percentuals dels compostos es podien expressar en termes dels àtoms dels elements que els formaven segons nombres sencers. Però aviat va caldre superar la hipòtesi de màxima simplicitat²¹ i es van haver de combinar les dades experimentals (les quantitats d'interacció química) amb suposicions d'una possible fórmula, a partir de la qual proposar una massa atòmica fiable.

Per a molts científics, els àtoms de Dalton representaven masses d'elements diferents que feien la mateixa funció química, i no era gens clar que corresponguessin a partícules reals: eren, només, masses equivalents. S'inicia, així, un llarg camí, que estava ben obert encara, a través del qual tant els àtoms com els equivalents permetran escriure fórmules que, en comparar-se les unes amb les altres, confirmen que són masses atòmiques o bé masses equivalents.²² Per als equivalentistes, com Wollaston,²³ totes les reaccions químiques es produeixen en proporcions de pes representades per pesos equiva-

21. La hipòtesi de màxima simplicitat de Dalton no era tan arbitrària com pot semblar; es justifica per la repulsió entre partícules iguals, la qual li permet explicar el comportament de les mescles de gasos. Un cop assumit que les partícules iguals són les úniques que es repel·leixen, és lògic suposar que en una unió d'àtoms diferents hi haurà la mínima proporció possible d'àtoms repetits.

22. A. J. ROCKE (1984), *Chemical atomism in the nineteenth Century: From Dalton to Cannizzaro*, Columbus, Ohio State University. Rocke considera que tant les masses equivalents com les atòmiques poden ser considerades «àtoms químics», p. 11-15.

23. W. H. WOLLASTON (1814), «On a synoptic scale of chemical equivalents», *Philosophical Transactions*, 104, p. 1-22.

lents elementals; els atomistes, com Dalton, eren més agosarats. En el primer cas, un mateix element pot tenir diferents pesos (masses) equivalents; en el segon, només és possible un pes (massa) atòmic. Però, de fet, els uns i els altres buscaven pesos elementals per explicar les complexes dades empíriques i els calculaven de la mateixa manera.

Dalton era ben conscient de la feblesa de la seva hipòtesi i de la dificultat de calcular alhora la massa de l'àtom i la fórmula del compost, les dues desconegudes. La teoria atòmica es va desenvolupant a mesura que avança la investigació química; les masses atòmiques es van modificant amb el millorament dels mètodes d'anàlisi. És a dir, l'aventura que comença consisteix a quadrar, alhora, masses i fórmules. Una nova llei de la combinació química, la llei de Gay-Lussac, va aportar, alhora, aclariment i confusió.

ELS VOLUMS DE REACCIÓ

Gay-Lussac treballava a París, on era professor de química a la Sorbona i, més endavant, al Jardin des Plantes, l'actual Museu d'Història Natural. Descobreix regularitats en els volums de combinació dels àtoms, que de seguida són ampliades amb els descobriments d'altres químics, i que li permeten enunciar la llei dels volums de combinació (31 de desembre del 1808): els volums dels gasos que participen en una reacció química, a la mateixa temperatura i pressió, estan en una relació de nombres sencers senzills.²⁴ Per exemple:

24. L. J. GAY-LUSSAC (1809), «Mémoire sur la combinaison des substances gazeuses, les unes avec les autres», *Mémoires de Chimie et de Physique de la Société d'Arcueil*, 2, p. 207-234.

100 parts²⁵ d'àcid muriàtic + 100 parts d'amoníac = sòlid

100 parts de nitrogen + 50 parts d'oxigen = 100 parts d'òxid nitrós

100 parts " + 100 parts " = 200 parts de gas nitrós

100 parts " + 200 parts " = 200 parts d'àcid nítric

100 parts " + 300 parts d'hidrogen = 200 parts d'amoníac

Les lleis de Gay-Lussac van donar impuls a la teoria atòmica, perquè de nou teníem relacions de nombres sencers, ara entre volums de reacció. Sugerien que en volums iguals hi ha el mateix nombre d'àtoms o entitats que es combinen i, per tant, proporcionaven arguments a favor que la interacció química es produeix entre àtoms.²⁶ En conseqüència, es podien utilitzar fórmules volumètriques que mostraven directament les relacions entre els volums, per exemple, NH_3 per a l'amoníac o $\text{HO}_{1/2}$ per a l'aigua:²⁷ un volum representa aquí 1 àtom, sempre comparativament. Aquesta llei va introduir un repte teòric important perquè alguns resultats eren desconcertants i varen influir en la indeterminació de les masses atòmiques. Per exemple, en la formació de l'aigua, la proporció de masses entre l'hidrogen i l'oxigen és 1:8; Dalton havia assignat la massa relativa atòmica 1 a l'hidrogen i 8 a l'oxigen, i la fórmula HO . Però Gay-Lussac determina que el volum que ocupa l'hidrogen que reacciona és el doble del que ocupa l'oxigen, cosa que suggereix que, en l'aigua, hi ha el doble d'àtoms d'hidrogen que d'oxigen. Així ho va afirmar Berzelius (en parlarem més endavant), i va assignar a l'aigua la fórmula H_2O i, per tant, la massa 16 a l'àtom d'oxigen amb relació a 1 per a l'àtom d'hidrogen, el doble de la que li assignava Dalton. Els equiva-

25. Aquestes «parts» són volums iguals.

26. El terme *àtom* es podia considerar encara sinònim de *molècula* o *equivalent*.

27. Utilitzem els símbols de Berzelius: N pel nitrogen, H per l'hidrogen i O per l'oxigen.

lentistes, com ho fa Dalton, malgrat ser atomista, mantenien els valors 1 i 8 per a les masses relatives d'hidrogen i oxigen.

Un problema que es va plantejar de seguida és que l'aigua en estat gasós ocupa el mateix volum que ocupava l'hidrogen. Això vol dir que la fórmula de l'aigua H_2O està representada per un volum de gas que és el doble del que representa l'hidrogen H o l'oxigen O . És a dir, no es compleix allò que la intuïció química preveia: que mateix volum en les mateixes condicions de temperatura i pressió conté el mateix nombre de partícules de gas.²⁸ Un altre problema es va plantejar pel que fa a la massa atòmica del carbó.²⁹ Aquest reacciona amb l'oxigen formant el doble de volum del monòxid de carboni³⁰ que d'oxigen, com passa en el cas de l'aigua amb l'hidrogen; seguint aquesta analogia, Gay-Lussac imagina que, en la reacció, el carboni es fa gas i ocupa, en aquest estat, el mateix volum que el gas final, al qual assigna la fórmula C_2O . Així, la proporció de masses, 12 a 16, correspon a la fórmula volumètrica C_2O per al monòxid de carboni, la fórmula del diòxid de carboni serà CO i la massa atòmica del carboni serà 6 i no 12, com proposaven els que donaven les fórmules de CO i CO_2 als dos òxids de carboni.

Avogadro va proposar, el 1811,³¹ una interpretació de les lleis de Gay-Lussac que solucionava l'aparent anomalia de la formació d'aigua. Mantenia que «en volum igual de tots els gasos en les mateixes

28. Seguim A. J. Rocke (1984), que va fer servir l'acrònim EVEN (*equal volume equal number*) per a aquesta hipòtesi.

29. N'hauríem de dir *carboni*, perquè ens referim a l'element i no a la substància simple, però aquesta diferenciació no es reflectia encara en la terminologia d'aquell moment. Ho farem així a partir d'ara.

30. El *protòxid de carbó*, en el llenguatge de l'època.

31. Fa aquesta proposta en l'article A. AVOGADRO (1811), «Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps et les proportions selon lesquelles entrent dans ces combinaisons», *Journal de Physique*, 73, p. 58-76.

condicions de temperatura i pressió hi ha el mateix nombre de molècules», i introduïa la hipòtesi de submolecularitat. Per a ell, la molècula de l'aigua era H_2O , però quedava representada pel mateix volum de gas que les molècules d'hidrogen i d'oxigen. La proporció entre les unitats-molècules de l'hidrogen, l'oxigen i l'aigua, 2:1:2, l'explicava a partir de la submolecularitat: les molècules dels dos gasos simples havien d'estar formades per un nombre parell d'entitats més petites i es dividien en el moment de combinar-se. Dalton no ho va acceptar, perquè, degut al seu plantejament teòric de repulsió entre partícules iguals dels gasos, no acceptava la unió entre dos àtoms iguals. Tampoc no ho va acceptar Berzelius ni altres químics per raons pràctiques;³² si aplicaven la hipòtesi d'Avogadro a substàncies gasoses elementals com mercuri, sofre, fòsfor... obtenien fórmules molt estranyes que no podien interpretar. D'altra banda, tampoc no es disposava en aquell moment d'una teoria cineticomolecular de l'estat gasós que fes creïble l'existència real de partícules dels gasos, i encara menys que corresponguessin a les molècules químiques. La proposta d'Avogadro va tenir poc impacte en la recerca de les fórmules, tot i que André Marie Ampère (1875-1836) va proposar una interpretació similar el 1814³³ que tampoc no en va tenir.

Malgrat aquestes greus dificultats, la teoria atòmica química anava endavant, d'una manera molt especial gràcies a la recerca de Ber-

32. És el cas de J.-B. DUMAS (1826), «Mémoire sur quelques points de la théorie atomistique», *Annales de Chimie et de Physique*, 2 (33), p. 337-391.

33. A.-M. AMPÈRE (1814), «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 composées», *Annales de Chimie*, 90, p. 43-86; A.-M. AMPÈRE (1835), «Notes sur la chaleur et sur la lumière considérée comme résultant de mouvements vibratoires», *Annales de Chimie et de Physique*, 2 (58), p. 432-444.

zelius. El prenem, doncs, com a referència en aquest període d'esplendor en el desenvolupament de la teoria atòmica química, abans que aquesta comencés a trontollar, cap al 1830, i provoqués el desànim dels químics a mitjan segle, quan va intervenir Cannizzaro.

EL CàLCUL DE LES MASSES ATÒMIQUES I LES FÓRMULES DE DIVERSOS VOLUMS

Berzelius s'havia educat encara en la química del flogist, que la seva generació va abandonar en pro de l'oxigen. Va desenvolupar l'atomisme químic amb els seus deixebles abans de poder conèixer personalment Dalton,³⁴ entusiasmat per la fonamentació teòrica que proporcionava a tota la química i per les possibilitats que aquesta oferia d'esbrinar i de representar la composició i l'estructura de les substàncies. Va elaborar una llista força fiable de masses atòmiques. A més d'utilitzar les lleis de proporcions fixes i múltiples de Proust i Dalton, la dels equivalents de Richter i la dels volums de reacció de Gay-Lussac, es va servir de la llei dels químics Pierre Louis Dulong (1785-1838) i Alexis Thérèse Petit (1791-1820) de la calor atòmica, la llei d'Eilhard Mitscherlich (1794-1863) de l'isomorfisme i les lleis de l'electròlisi de Michael Faraday (1791-1867). Cannizzaro també s'hi referirà en el *Sunto*. Berzelius, com a bon químic amb molta experiència de laboratori, va enunciar lleis que utilitzava com a heurístic per a anar solucionant situacions complicades quan s'hi trobava.³⁵

34. Les comunicacions entre Anglaterra i el continent eren difícils degut a les guerres de Napoleó. Quan es van conèixer, Berzelius havia avançat molt més que Dalton en la determinació de les masses atòmiques.

35. La llei de la constància de l'oxigen bàsic, la llei de l'àtom singular, l'axioma binari, la llei dels òxids. Vegeu A. J. ROCKE (1984), p. 71-72, p. 157 i s.

Vegem un exemple de la manera de treballar de Berzelius (1817)³⁶ per a determinar la composició de les substàncies, acompanyat dels càlculs per a facilitar-ne la interpretació. Les relacions quantitatives identificades les va poder expressar amb fórmules donant a cada element un símbol i una massa atòmica segons una massa que pren de referència, que acostumava a ser l'oxigen (1 part o 100 parts):³⁷

He començat per l'examen del muriat sobreoxigenat de potassa i he trobat que per cada 100 parts d'aquesta sal s'obtenen, per calcinació, 39,15 parts de gas oxigen.

100 parts del muriat de potassa que resta formen amb nitrat de plata 192,4 parts de muriat de plata.

100 parts de plata donen 132,75 parts de muriat de plata.

Sabent que en el muriat sobreoxigenat de potassa l'oxigen de la potassa és un sisè de l'oxigen que pot ser alliberat per la calor, es troba per càlcul, a partir d'aquestes experiències, la quantitat d'oxigen contingut en la potassa i el que hi ha en l'òxid de plata.

A partir d'aquestes dades [...] es pot determinar per càlcul la proporció dels principis constituents de les combinacions següents [...] (muriat de potassa, muriat sobreoxigenat de potassa, àcid muriàtic, muriat de plata, òxid de plata, potassa).

36. Traducció pròpia a partir de J. J. BERZELIUS (1817), «Nouvelles recherches sur les proportions chimiques», *Annales de Chimie et de Physique*, 2 (5), p. 174-181, esp. p. 175. Exemple dels càlculs: « $100 - 39,15 = 60,85$ parts de muriat de potassa que resta. L'oxigen en la potassa és $39,15/6 = 6,525$. $192,4/100 = 1,924$ de muriat de plata per cada part de muriat de potassi; $1,924 \times 60,85 = 117,07$ de muriat de plata que té el mateix muriat que el muriat sobreoxigenat i que el muriat de potassa».

37. La massa atòmica era una massa d'interacció química que correspon a una unitat-àtom per a cada element.

La importantíssima tasca d'interpretació de les dades quantitatives en les reaccions químiques es va veure limitada per la interpretació que Berzelius va fer del volum de vapor dels compostos com a unitat d'interacció química; no acceptava la hipòtesi que en volums iguals hi ha el mateix nombre de partícules per als compostos; només l'acceptava per a les substàncies simples que eren gasos. La conseqüència va ser que les fórmules que va proposar per als compostos corresponien a quantitats del compost que, en estat gasós, a la mateixa temperatura i pressió, no ocupaven el mateix volum.³⁸ Les fórmules podien correspondre a un volum de vapor, a dos volums o a quatre volums, sense que això representés cap problema, més aviat era al contrari, com veurem. La molècula d'aigua H_2O és de dos volums, en relació amb la de l'oxigen O , que és d'un volum. La de l'àcid muriàtic (l'actual clorur d'hidrogen) és de quatre volums, perquè Berzelius suposa que hi entra el mateix volum d'hidrogen que a l'aigua (dos volums, considerats la unitat de reacció per a l'hidrogen) i, com que s'obté un volum doble, la fórmula resultant, Cl^2H^2 ,³⁹ és de quatre volums.

Berzelius proposava una teoria elèctrica per a la interacció química, que atribuïa caràcter electroquímic (o diferent «disposició elèctrica», com deia ell mateix, que pot ser positiva o negativa) als elements i també a les substàncies. Es fonamenta en què alguns elements s'obtenen per electrolisi, uns en el càtode i uns altres en l'ànode de la pila de Volta.

Veiem, per exemple, com ordenava els elements coneguts, de més negatius a més positius: $O, S, N, F, Cl, Br, I, Se, P, As, Cr, Mo, W, B,$

38. Malgrat això, les fórmules que obtenia tenien significat químic i encaixaven en la seva teoria sobre la interacció química i l'estructura de les substàncies.

39. Es manté la formulació de l'època, amb superíndexs.

C, Sb, Te, Ta, Ti, Si, H/Au, Os, Ir, Pt, Rh, Pd, Hg, Ag, Cu, U, Bi, Sn, Pb, Cd, Co, Ni, Fe, Zn, Mn, Ce, Th, Zr, Al, Y, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Na i K.

Segons aquest enfocament, les unions entre els àtoms es produeixen degut a les diferents electronegativitats. Els compostos finals poden presentar encara un caràcter global electropositiu o electronegatiu. Els metalls (positius) i l'oxigen (negatiu) formen òxids que tenen encara caràcter positiu. Es poden unir amb els òxids dels no metalls, que tenen caràcter electronegatiu. El producte resultant, la sal, té encara polaritat i pot incorporar encara aigua.

Aquesta teoria dual li permet escriure fórmules cap al 1827. Per exemple, la fórmula d'una sal com el sulfat de calci seria, per a Berzelius, $\text{SO}^3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{H}^2\text{O}$; la fórmula de l'àcid sulfúric, $\text{SO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$. Aquestes fórmules van generar polèmiques perquè eren complexes i els símbols estaven col·locats segons una lògica diferent a la de l'àlgebra: les potències eren sumes, els símbols de costat i separats per un punt no es multiplicaven. Tot i això, les fórmules es varen anar imposant perquè permetien realment expressar idees i fets, i costava molt fer-ho de cap altra manera. La fórmula de l'àcid sulfúric, per exemple, ens mostra que procedeix de la reacció entre l'òxid de sofre i l'aigua, i que està relacionat amb el sulfat de calci.

L'assignació de fórmules a les substàncies orgàniques, formades sempre pels mateixos elements (carboni, hidrogen, sovint oxigen, de vegades nitrogen) va resultar molt més difícil. Berzelius va veure trontollar les seves teories quan va caldre explicar els nous descobriments en química orgànica, especialment conflictius a partir del 1830, perquè semblaven contradir els principis teòrics de la química inorgànica.

Les anàlisis elementals no eren encara gaire bones en aquell moment i les fórmules que s'obtenien per aquelles substàncies formades només per dos o tres elements resultaven estranyes, poc creïbles. Tampoc no era fàcil acceptar que les proporcions definides es complien també en substàncies més amorfes, com ho eren les que formaven part dels éssers vius. La col·laboració entre Berzelius i Gay-Lussac⁴⁰ va permetre disposar d'un mètode estàndard d'anàlisi; Justus von Liebig (1803-1873), deixeble d'ells, va inventar i construir, el 1830, un nou aparell, el *kaliapparat* (figura 3), gràcies al qual les dades analítiques començaren a ser fiables. L'aparell permetia determinar gravimètricament tant el diòxid de carboni com l'aigua en una sola operació. El *kaliapparat* va possibilitar l'ús de mostres més grans i, ben aviat va ser adoptat arreu. El nitrogen s'havia d'analitzar a part, segons el mètode tradicional, que continuava presentant problemes. Dumas el va millorar a començament del 1833; les anàlisis elementals es podien considerar fiables cap al 1837.

Tot i això, no hi havia acord sobre què havien de representar les fórmules dels cossos orgànics: havien de representar l'àtom del compost o només les proporcions dels elements constituents? La hipòtesi d'Avogadro proporcionava un procediment empíric per a determinar quin era l'àtom dels compostos representat per un volum unitari al qual correspon una fórmula. Dumas⁴¹ ho va intentar mesurant la densitat de vapor dels cossos volàtils per refinar els resultats de les anàlisis. Però les masses calculades per Dumas a partir de les densitats segons Avogadro no sempre coincidien amb les calculades a partir de la reacció química. Per exemple, Berzelius calcula la fórmula

40. Un cop pacificat el continent i acabades les guerres de Napoleó, París va ser el centre científic on acudien de tot Europa a estudiar i fer recerca.

41. Vegeu J.-B. DUMAS (1826).



FIGURA 3. El kaliapparat de Liebig (Liebig-Museum, Giessen).

dels àcids orgànics a partir de les seves sals de plom, és a dir, els atorga el doble de massa que més tard se'ls donarà; el volum que ocupa el vapor que correspon a aquesta massa és el doble del que ocuparia una molècula d'aigua, és a dir, és una fórmula de quatre volums. En conseqüència, el valor de la massa de la plata, que calcula a partir de la sal de plata, està condicionat pel valor de la massa unitària de l'àcid i resulta el doble de la que més endavant es va acceptar.

D'altra banda, si la fórmula es refereix només a les proporcions dels elements (fórmules empíriques), ens trobem amb fórmules molt semblants, que no permeten caracteritzar els compostos i representar

les diferències entre ells. Fins i tot diverses substàncies tenen la mateixa fórmula; Berzelius les va anomenar *isòmers*.⁴²

De manera força especulativa, imaginativa i contrària al corrent filosòfic més empirista, químics simpatitzants de la Naturphilosophie⁴³ van proposar *fórmules racionals* que establien diferències entre les fórmules *en brut* (o empíriques, com diríem ara) que eren les mateixes. Les fórmules racionals imaginaven *fórmules dins de les fórmules*. Per exemple, la goma, el midó i el sucre tenien la mateixa fórmula *en brut*, $C^2H^4O^2$, però es va assignar la fórmula $CO \cdot CH^2 \cdot H^2O$ a la goma, la fórmula $CO^2 \cdot CH^4$ al sucre i la fórmula $2C \cdot 2H^2O$ al midó.⁴⁴ No es va fer de manera arbitrària, sinó suposant que, si bé les proporcions globals dels àtoms eren iguals, aquests s'agrupaven de manera diferent i això justificava que les propietats fossin diferents.

Com hem vist, la hipòtesi que en volums iguals hi ha el mateix nombre de partícules (la llei d'Avogadro) no funcionava per als compostos i, per tant, no estava clar quin era el volum de vapor que calia prendre per a determinar la massa de l'àtom compost:⁴⁵ el volum que ocupen 16 g d'oxigen (O) (un volum), el que ocupen 18 g d'aigua (H^2O) (dos volums) o el que ocupen 73 g de clorur d'hidrogen (H^2Cl^2) (quatre volums)? En el dubte, es prenia una referència o

42. El 1820, Friedrich Wöhler, deixeble de Berzelius, i Liebig, deixeble de Gay-Lussac, havien determinat les fórmules de dues substàncies ben diferents, el fulminat de plata i el cianat de plata. Amb gran sorpresa, en el moment de publicar les dades, es varen adonar que les dues substàncies tenien la mateixa fórmula. Aquest fet va promoure discussions i crítiques dels uns als altres, fins que van admetre que les dues anàlisis eren correctes, les dues substàncies eren isòmeres.

43. Corrent cultural nascut a Königsberg, on Kant era professor, proper al Romanticisme, que intentava buscar una unitat en tots els fenòmens naturals a partir d'una representació dinàmica de la naturalesa basada en la polaritat. Es buscaven explicacions dinàmiques per a reemplaçar el calòric i els corpuscles de llum.

44. Vegeu A. J. Rocke (1984), p. 169.

45. Recordem que el terme *àtom* tant podia significar 'el pes de l'àtom' com 'el pes de l'equivalent' o 'el pes del volum' (un, dos o quatre volums).

altra segons la bellesa de la fórmula que en resultava: és a dir, segons el que el recercador volia destacar.

Era conegut, per exemple, que la deshidratació de l'alcohol produïa èter. Les fórmules dels dos compostos es podien representar, segons la seva composició centesimal, per les fórmules $C^8H^8 \cdot H^2O$ (èter) i $C^8H^8 \cdot 2H^2O$ (alcohol), que explicaven aquesta relació entre les dues substàncies. Però la fórmula de l'alcohol corresponia a quatre volums de vapor, mentre que la de l'èter corresponia només a dos volums!

S'EXPLIQUEN AMB LES MATEIXES LLEIS LA QUÍMICA ORGÀNICA I LA QUÍMICA INORGÀNICA?

El 1814, Berzelius va publicar un article⁴⁶ en el qual donava a conèixer la possibilitat d'aplicar la teoria dels àtoms químics als compostos orgànics, dels quals encara es coneixien pocs exemples, i començava a considerar possible que l'estructuració interna de les partícules compostes, i no només la composició, produïssin diferències químiques en les substàncies. Afirmava que tant la química orgànica com la inorgànica han de ser explicades per les mateixes lleis, que ell suposava que serien les lleis estequiomètriques i la dualitat electroquímica. Quan Friedrich Wöhler (1800-1882) va sintetitzar la urea (1828), una substància orgànica de procedència animal, a partir de cianat d'amoní, que és una substància inorgànica, la unitat teòrica entre la química orgànica i la inorgànica semblava assegurada. Però des del primer moment es varen trobar grans diferències entre els

46. J. J. BERZELIUS (1814), «Experiments to determine the definite proportions in which the elements of organic nature are combined», *Annals of Philosophy*, 4, p. 323-331.

compostos orgànics i els inorgànics, i una d'aquestes fou l'existència d'isòmers, que ja hem comentat.

Les fórmules racionals permetien a Berzelius il·lustrar l'existència de relacions entre la química orgànica i la inorgànica que tant li preocupaven. La fórmula de l'àcid acètic, deduïda a partir de la seva sal de plom, era $C^4H^8O^4$, i resultava convincent que es pogués escriure com la de l'àcid sulfúric, $SO^3 \cdot H^2O$, és a dir, $C^4H^6O^3 \cdot H^2O$, quatre volums. Així, el grup C^4H^6 era suposadament positiu (com el sofre en el sulfúric) enfront del grup O^3 , negatiu.

Si bé Berzelius creia que les noves fórmules havien de continuar representant radicals amb polaritat i que podien ser compatibles amb el dualisme electroquímic que ell defensava, els esdeveniments van posar a prova aquesta proposta, i feren trontollar la incipient teoria atòmica, posant en dubte que les dues químiques, l'orgànica i la inorgànica, es poguessin explicar de la mateixa manera. El dualisme electroquímic, que tan bons resultats havia obtingut en la química inorgànica, va entrar en crisi cap al 1830, i no només per la dificultat d'escriure les fórmules. Els experiments també el qüestionaven.

Gay-Lussac havia substituït l'hidrogen de la cera per clor, amb gran sorpresa per part de tothom: com podia ser que un àtom electropositiu fos substituït per un altre d'electronegatiu? Aquesta estranya reacció va quedar confirmada definitivament amb l'obtenció de l'àcid tricloroacètic, que aconsegueix Dumas. La fórmula que li atribueix, $C^2HCl^3O^2$, és tan semblant a la de l'àcid acètic, $C^2H^4O^2$, que ja no es pot negar que l'hidrogen hagi estat substituït per clor.⁴⁷ Berzelius va proposar per aquest nou àcid la fórmula $C^2Cl^6 \cdot C^2O^3 \cdot H^2O$,

47. Les fórmules corresponien a $C=6$ i quatre volums, $C^8H^2Cl^6O^4$ i $C^8H^6O^4$. Les hem escrit aquí de dos volums i $C=12$ per a facilitar-ne la interpretació.

similar a la de l'àcid acètic, $C^2H^6 \cdot C^2O^3 \cdot H^2O$,⁴⁸ de manera que mostrés el radical C^2H^6 que no era polar i que suposava copulat al radical C^2O^3 , que sí que ho és, i era característic de tots els àcids orgànics. Segons la seva proposta, els hidrògens del radical copulat C^2H^6 sí que es podien substituir per clor.

A mesura que es coneixien noves substàncies orgàniques, calia imaginar nous radicals. Dumas suposava que moltes d'elles contienien el radical que va anomenar *eterin*, C^2H^4 .⁴⁹ Liebig, en canvi, creia que el radical era l'etil, C^2H^5 . La diferència és que l'eterin⁵⁰ era una substància química identificable, l'etilè, i l'etil era un cos hipotètic. No estava clar quina de les dues opcions era la millor. El 1832, Justus von Liebig i Friedrich Wöhler consideren que el radical benzoïl, $C^{14}H^{10}O^2$ ($C=6$), és present en el benzaldehid, l'àcid benzoic, la benzamida i el cianur de benzoïl. Però Berzelius no pot acceptar que l'oxigen, electronegatiu, formi part del radical i fa una contraproposta: considera que el benzoïl és un radical binari, un òxid format per oxigen i el radical $C^{14}H^{10}$. Constantment calia inventar nous radicals per a poder explicar la substitucions en les substàncies orgàniques tot respectant el dualisme electroquímic. Finalment, es varen fer tan complicats que ja ningú no els va tenir en compte. Eren necessàries noves explicacions, que correspondran a les teories unitàries d'Auguste Laurent (1807-1853) i de Jean-Baptiste Dumas.

Laurent va presentar el seu model per a l'estructura de les molècules orgàniques inspirat en la cristal·lografia en la seva tesi doctoral,

48. Fórmules de quatre volums i $C=12$.

49. Les fórmules eren per $C=6$ i quatre volums, C^8H^8 i C^8H^{10} . Les hem escrit de dos volums i $C=12$ per a facilitar-ne la interpretació.

50. Terme actualment en desús.

el 1836. Així com el cristal·lògraf René Just Haiüy (1743-1822) imagina que un cristall es forma a partir d'una molècula inicial *elemental* a l'entorn de la qual es van posant ordenadament les altres *molécules integrants*, Laurent imagina les substàncies orgàniques formades per un *nucli* inicial C^8H^{11} ($C = 6$), que dibuixa com un prisma ortogonal amb els carbonis en els vèrtexs i els hidrògens en les arestes; els hidrògens poden ser substituïts per clor o per oxigen sense que canviï gaire l'estructura, i així es generen les diverses substàncies relacionades amb aquest primer nucli, amb propietats similars; però, en canvi, no es poden substituir els àtoms que formen el nucli mateix.⁵¹ Les seves recerques sobre derivats del naftalè confirmen brillantment la seva teoria del nucli.

Les idees de Laurent varen ser desautoritzades per Dumas, però ell mateix proposà una teoria molt semblant, la teoria dels tipus.⁵² Laurent el va acusar de plagi; Berzelius, que va veure atacat el seu magisteri (el dualisme electroquímic), els criticà tots dos. Dumas ja era un químic reconegut però la carrera futura de Laurent es va malmetre degut a aquest enfrontament; malgrat la seva genialitat i les aportacions pioneres a la química orgànica, no va poder prosperar acadèmicament a França.

Laurent era un atomista convençut, però, en general, les polèmiques i les dificultats de formulació debilitaven la confiança en la teo-

51. És el primer químic a imaginar que totes les substàncies orgàniques deriven dels hidrocarburs, segons: J. JACQUES (1954), *La thèse de doctorat d'Auguste Laurent et la Théorie des combinaisons organiques (1836)*, citat a M. BLONDEL-MÉGRELIS (2001), «Auguste Laurent et les alcaloides», *Revue d'Histoire de la Pharmacie*, 89 (331), p. 303-314.

52. Segons aquesta teoria, si es formen famílies de substàncies per substitució dels àtoms d'hidrogen d'una d'elles per clor o oxigen, les substàncies d'una mateixa família mantenen quelcom en comú i formen un mateix tipus químic. J.-B. DUMAS (1840), «Mémoire sur la loi des substitutions et la théorie des types», *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences*, 10, p. 149-178.

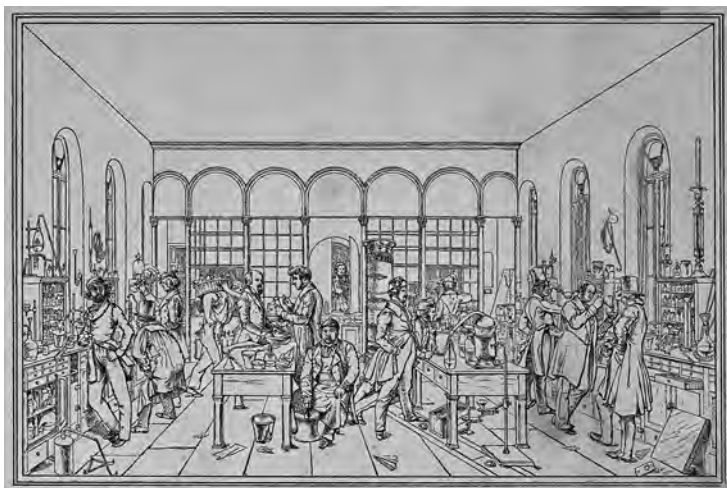


FIGURA 4. Litografia de Wilhelm Trautschold i Hugo von Ringen que mostra l'activitat del laboratori de Liebig a Giessen, el 1842 (Wellcome Collection).

ria atòmica. Estava començant una nova etapa, una nova generació de químics estava prenent la paraula. Els que havien estat deixebles a França eren ja professors a Alemanya. Les universitats alemanyes, amb laboratoris molt ben equipats, van desplaçant el centre de gravetat de les innovacions des de França (París) cap a Alemanya. Liebig havia organitzat a Giessen un laboratori docent que atreia joves de tot el món (figura 4) i que despertava l'admiració dels químics.⁵³ També Wöhler, a Göttingen, i Robert Bunsen (1811-1899), a Marburg, tots ells professors excel·lents, impulsen aquest nou estil docent, pràctic, en el qual s'oferia autonomia als estudiants, fins i tot

53. Gay-Lussac hi va enviar el seu fill Jules i va fer estudiar alemany als seus cinc fills i filles.

donant-los llibertat amb relació a la teoria que fonamentava la seva recerca.

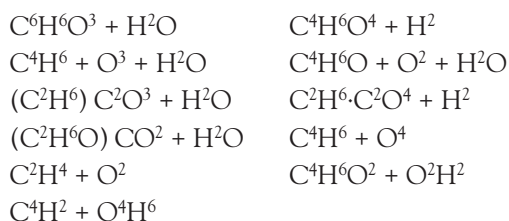
Liebig, que primer havia fet pinya amb Dumas contra Berzelius respecte a la composició dels èters, i, després, amb Wöhler contra Dumas per tornar a ser, el 1845, un defensor seu, va acabar desenganyat de les complicacions interpretatives de la química orgànica i el 1838 es va unir als equivalentistes en contra de la teoria atòmica, perquè aquells li semblaven menys especulatius, més empírics. Li deia a Berzelius, el 1840: «Experimento una enorme repulsió i aversió a tot el que està passant en química ara [...]. Aquesta batalla sobre la teoria de la substitució només serveix per a fer lluir algunes persones [...]. He esdevingut totalment fred i més racional del que us podeu imaginar»,⁵⁴ fins a acabar declarant, el 1844, que abandonava la química orgànica perquè no podia suportar tantes elucubracions teòriques; es va dedicar, llavors, a la química agrícola i a la fisiologia.

QUINES FÓRMULES CONVENEN MÉS A LES SUBSTÀNCIES ORGÀNIQUES? EL PROBLEMA DE LA CLASSIFICACIÓ

A més dels problemes derivats de la crisi de la teoria atòmica i la dualitat electroquímica, calia ordenar el nombre creixent de substàncies orgàniques. Però, quines de les relacions que s'identificaven eren les rellevants? Les semblances en les propietats físiques o en la manera de reaccionar? Les relacions genètiques (unes substàncies que procedien de les altres, com per exemple l'èter de l'alcohol, per deshidratació)? Consideracions teòriques sobre l'estructuració interna? Les fórmules que s'anaven proposant intentaven mostrar algunes

54. Vegeu A. J. ROCKE (1984), p. 182.

d'aquestes relacions, però per a fer-ho s'utilitzaven diversos criteris que, com hem vist, donaven lloc a una gran diversitat de fórmules. Vegem, per exemple, algunes de les que s'utilitzaven per a una sola substància, l'àcid acètic; cada una té sentit i és coherent amb el que es vol destacar del comportament d'aquest àcid:⁵⁵



El problema de les fórmules, relacionat amb la tria d'una teoria dual o d'una d'unitària pel que fa a l'estructura de les substàncies i amb l'acceptació o no de la hipòtesi d'Avogadro per a tots els gasos tant si són simples com compostos, va entrar en una nova etapa a final dels anys quaranta i en els anys cinquanta, amb dos químics que varen morir joves, Charles Gerhardt (1816-1856) i Auguste Laurent, i altres químics de la seva mateixa generació que els varen sobreviure. Ho van fer, en part, cercant simplicitat i bellesa en el garbuix de fórmules, que tenien ja una base empírica fiable perquè havien millorat les tècniques d'anàlisi elemental. Va emergir una nova manera de considerar les fórmules, més convencional, més creativa, com si fossin metàfores i no fotografies del que volien representar, cosa que va generar escàndol en els químics més tradicionals.⁵⁶

55. A. LAURENT (1854), *Méthode de chimie*, Paris, Mallet-Bachelier, p. 27-28.

56. A. J. ROCKE (2010), *Image and reality: Kekulé, Kopp and the scientific imagination*, Xicago i Londres, The University of Chicago Press.

La història explica que Laurent va conèixer, el 1843, Charles Gerhardt, que s'havia format amb Liebig a Giessen i havia tingut també una estada curta, poc afortunada, al laboratori de Dumas. Van reconèixer que tenien punts de vista similars: tots dos rebutjaven el dualisme electroquímic, tots dos volien «endreçar» la química. Laurent i Gerhardt, per vies una mica diferents però en sintonia, varen emprendre la tasca de posar ordre en la química orgànica i de classificar els compostos. Volien aconseguir que una mateixa substància fos representada per una sola fórmula i que, en conjunt, les fórmules mostressin regularitats a partir de les quals es poguessin classificar les substàncies a les quals representaven.⁵⁷ Les diverses fórmules ja oferien un panorama de la química «sobre el paper» que podia ser també reformat sobre el paper.

Però les regularitats que tant l'un com l'altre anaven buscant només es feien evidents si totes les fórmules estaven escrites segons el mateix conveni (o dos o quatre volums). Laurent va refer totes les fórmules segons el conveni de quatre volums. Però Gerhardt (1842) s'adonà que moltes reaccions escrites segons aquest conveni es produïen per eliminació o absorció: aigua, H^4O^2 ; amoníac, N^2H^6 , o gas carbònic, C^2O^4 , o múltiples d'aquests elements però mai submúltiples, mentre que en la química inorgànica les fórmules eren H^2O , NH^3 i CO^2 . Per tal d'unificar el llenguatge de fórmules, considerà que havia d'escriure les fórmules de l'aigua, l'amoníac i el gas carbònic com ho acostumaven a fer els químics en química inorgànica, dividides per dos, i això només és possible si les fórmules orgàniques s'escriuen totes segons dos volums. Es va emprendre aquest canvi, que va tenir conseqüències importants.

57. U. KLEIN (2001), «Berzelian formulas as paper tools in early nineteenth-Century chemistry», *Foundations of Chemistry*, 3 (1), p. 7-32.

En paraules de Gerhardt:⁵⁸

Veiem que es poden fer desaparèixer aquestes anomalies representant els equivalents de les substàncies orgàniques per dos volums de vapor [...]. Aquest fet ens mostra que no hi ha aigua en els àcids orgànics, ni tampoc òxid de metall en les sals metàl·liques [...] i cal canviar totalment les nostres definicions d'àcid i de sal [...]. I amb això, àtoms, equivalents i volums són sinònims i les densitats dels gasos són proporcionals als seus equivalents [...].

Laurent el va seguir en aquesta iniciativa, que, de fet, va imposar la hipòtesi d'Avogadro a partir de consideracions químiques. Es produeix un gran canvi. La fórmula de dos volums per a l'àcid acètic és ara $C^2H^4O^2$ ($C=12$), i aquesta fórmula ja no permet l'escriptura dual ni de l'àcid ni de la sal; d'altra banda, per a fer coincidir aquesta fórmula amb els resultats de les anàlisis de les sals de plata, cal dividir per dos la massa atòmica de la plata (que Berzelius havia calculat atribuïnt a l'òxid la fórmula AgO). Laurent amplia l'ús de les fórmules de dos volums als elements i dona als elements hidrogen, oxigen i clor les fórmules H^2 , O^2 i Cl^2 , prescindint del tot de consideracions duals.

Laurent, un atomista convençut, diferencia clarament els àtoms de les molècules:⁵⁹

Què representen els àtoms simples de M. Gerhardt?

La quantitat mínima d'una substància simple que pot existir en un compost.

58. Traducció pròpia a partir de C. GERHARDT (1843), «Considérations sur les equivalents de quelques corps simples et composés», *Annales de Chimie et de Physique*, 3 (7), p. 129-143 i p. 238-245.

59. Vegeu A. LAURENT (1854).

Què representen les meves molècules [...].

La meua molècula representa la quantitat mínima d'un cos simple que es pot fer servir per a produir una combinació; quantitat que és divisible per l'acte de la combinació.

En el conjunt de totes les fórmules escrites ja segons dos volums, es detecten algunes anomalies que no encaixen i que s'esmenen revisant les anàlisis i aplicant regles com, per exemple, la del nombre parell (*si una fórmula s'expressa en dos volums, la suma dels àtoms d'hidrogen i de nitrogen ha de ser un nombre parell*) i altres regles similars, que denoten un agut sentit químic. Apareixen, llavors, regularitats que donen llum i permeten formar famílies de substàncies. Vegem com varia l'aspecte de les fórmules una vegada que Laurent hi ha imposat les seves regles.⁶⁰

	<i>Fórmula empírica</i>	<i>Fórmula de Berzelius</i>	<i>Fórmula de Gerhardt i de Laurent</i>
Hidrogen bicarbonat	CH ²	CH ²	C ² H ⁴
Hidrogen clorat	C ² H ³ Cl	C ⁴ H ⁶ Cl ²	C ² H ³ Cl
Hidrogen biclorat	CHCl	C ² H ² Cl ²	C ² H ² Cl ²
Hidrogen triclorat	C ² HCl ³	C ⁴ H ² Cl ⁶	C ² HCl ³
Hidrogen perclorat	CCl ²	CCl ²	C ² Cl ⁴

El panorama que mostren les fórmules és ara molt més clar; a més, es pot explicar, per exemple, que el punt d'ebullició d'aquestes substàncies (els derivats clorats del metà) augmenti regularment de la primera a l'última.

60. Traducció pròpia a partir d'A. LAURENT (1854), p. 7.

ELS NOUS TIPUS I ELS NOUS RADICALS, ELS EQUIVALENTS VERSUS ELS ÀTOMS I LES VALÈNCIES. DIVERGÈNCIES

El creixement espectacular de la química orgànica a partir dels anys trenta havia generat problemes teòrics importants. La química esdevenia cada vegada més una ciència que estudiava els productes que ella mateixa creava al laboratori, especialment aquells que podien ser produïts a escala industrial. Es consolidava també com a professió: es podia estudiar per a ser químic. Per a avançar necessitava el llenguatge de les fórmules, cada vegada era més necessari concretar el seu significat: eren les *unitats de reacció* permanents, pròpies de les substàncies? Permetien classificar les substàncies, com insinuava l'obra de Laurent i Gerhardt?

La teoria unitària es va anar consolidant per l'obra d'aquests dos químics, però també la teoria dual continuava fent camí, en l'obra de grans químics com Kolbe, Bunsen i Edward Frankland (1825-1899), que continuaven pensant en termes de radicals amb polaritat. Totes dues línies de recerca varen fer importants contribucions a la teoria de valència, que va emergir gradualment cap al 1857⁶¹ (l'historiador Alan Rocke en diu «the quiet revolution»), i que pren sentit i es consolida a partir de l'obra de Cannizzaro, quan es va fer servir una sola llista de masses atòmiques i una mateixa manera de considerar la unitat dels compostos (la molècula, diferenciada de l'àtom i de l'equivalent). Tot i això, hi ha diferències importants pel que fa al significat de la fórmula entre els químics joves: Kekulé, Alexander William Williamson (1824-1904) i Odling defensen un nou con-

61. A. J. ROCKE (1993), *The quiet revolution: Hermann Kolbe and the science of organic chemistry*, Berkeley, Los Angeles i Londres, University of California Press.

cepte de fórmula, més convencional. D'altres, com Hermann Kolbe, deixeble de Wöhler, no hi estaven d'acord i lluitaven per imposar fórmules estructurades amb radicals, perquè consideraven que reflectien millor el que passava al laboratori; o bé, com Marcelin Berthelot, preferien utilitzar equivalents.

La teoria dels nous tipus arrenca de la interessant analogia que havia proposat Laurent, el 1846, entre la fórmula de l'aigua i la d'altres substàncies:⁶²

OHH (aigua) OEtH (alcohol) OEtEt (èter) OHK (potassa)

Aquesta analogia en va suggerir, de seguida, unes altres. El 1840, Wurtz havia sintetitzat l'etilamina i altres amines, i August Wilhelm von Hofmann (1818-1892) proposà representar les amines com NH^3 substituït, i establia, així, un nou tipus. Gerhardt, en el seu llibre del 1853, proposà quatre tipus que permetien classificar els compostos orgànics: H^2O (aigua), NH^3 (amoníac), H-H (hidrogen) i H-Cl (clorur d'hidrogen). Kekulé introduí, finalment, el tipus CH^4 (metà), i amb això justificà la centralitat del carboni en la química orgànica: aquest element pot quedar unit fins a quatre grups diferents, i s'estableix la concatenació del carboni (figura 5).

Williamson desenvolupa aquesta idea en la seva recerca sobre els alcohols i els èters. El pas següent, gairebé immediat, consisteix a assignar un determinat valor de substitució als àtoms crucials: 1 pel H, 3 pel N, 2 pel O, i, ben aviat, amb Kekulé, 4 pel C, junt amb la concatenació d'aquest darrer (el carboni es pot unir a altres carbonis).

62. A. LAURENT (1846), «Recherches sur les combinaisons azotées», *Annales de Chimie et de Physique*, 3 (18), p. 266-298.

Odling, traductor de l'obra pòstuma de Laurent,⁶³ afavoreix aquest nou pas utilitzant cometes per a indicar el valor de reemplaçament dels elements d'un dels grups del tipus, comparat amb l'hidrogen; aquesta notació, com que va ser progressivament adoptada, va facilitar la implantació del concepte de valència.

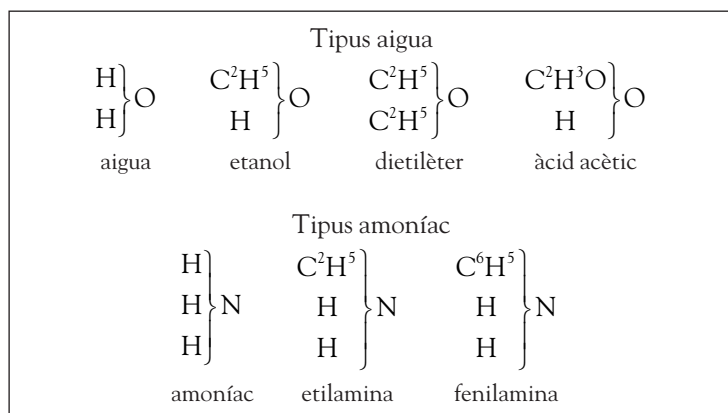
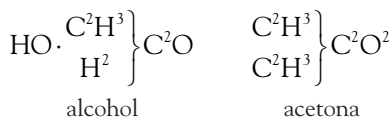


FIGURA 5. Exemples dels tipus aigua i amoníac.

Kolbe, fidel a Berzelius, seguia una altra orientació. No buscava tant l'estètica d'un panorama de lletres ben ordenat, sinó que volia que les agrupacions que escrivia fossin químiques, representessin substàncies reals. Per exemple, com que totes les substàncies orgàniques es deriven del diòxid de carboni en les plantes, la fórmula de l'àcid carbònic era $2\text{HO} (\text{C}^2\text{O}^2)\text{O}^2$, i la de l'àcid acètic era $\text{OH} (\text{C}^2\text{H}^3) (\text{C}^2\text{O}^2)\text{O} (\text{C} = 6, \text{O} = 8)$ i les de l'alcohol i l'acetona, respectivament,⁶⁴

63. W. ODLING (1855), *Chemical method, notation, classification and nomenclature*, Londres, Cavendish Society.

64. Sèria $\text{HO}^{1/2} (\text{CH}^3) (\text{CO}) \text{O}^{1/2}$ per $\text{C} = 12$ i $\text{O} = 16$, més difícil d'interpretar.



Malgrat l'enfrontament, arriba a les mateixes conclusions, amb un llenguatge diferent. També en les seves fórmules el C² (C = 6) és l'àtom central, el punt d'unió dels altres grups d'àtoms de la molècula, que imagina agrupats espacialment i retinguts per les càrregues elèctriques que tenen i que es mostren en els fenòmens d'electròlisi. Rebutja els tipus, perquè els considera massa convencionals. Té raó a dir-ho, perquè ho són; aquest ha estat el canvi revolucionari en la concepció del significat de les fórmules!

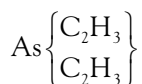
Però la recerca continua en diversos fronts. Frankland treballa amb Kolbe en el paradigma dels radicals; la seva recerca és potser la que millor suggereix el nou concepte de valència. En els seus intents d'aïllar radicals treballa amb organometàl·lics (1850) i s'adona que, en aquests compostos, el metall té la mateixa capacitat de combinació que mostra en les combinacions inorgàniques.⁶⁵ L'existència d'un valor fix en el màxim de combinació o capacitat de saturació dels elements metàl·lics l'impressiona i es qüestiona adonar-se que el poder de combinació de l'element *atraient*, si es pot utilitzar aquesta paraula, queda satisfet sempre pel mateix nombre d'equivalents. Considera que la teoria dels tipus i la dels radicals podrien reconciliar-se i confegeix una taula en la qual compara els tipus inorgànics amb els tipus orgànics. Per exemple (per C = 6),⁶⁶ seria:

65. VEGEU A. J. ROCKE (1984), p. 229-240.

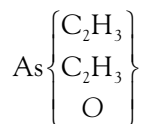
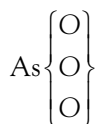
66. E. FRANKLAND (1852), «On a new series of organic bodies containing metals», *Philosophical Transactions*, 142, p. 417-444, esp. p. 441-442.

Tipus inorgànics

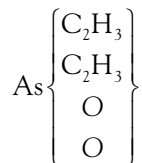
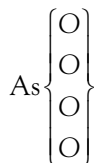
Derivats organometàl·lics



Cacodil



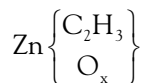
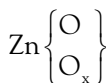
Òxid de cacodil



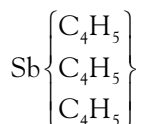
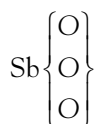
Àcid cacodílic



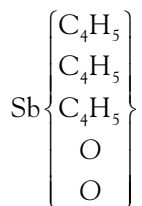
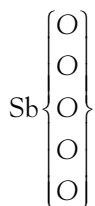
Metilzinc



Òxid de metilzinc



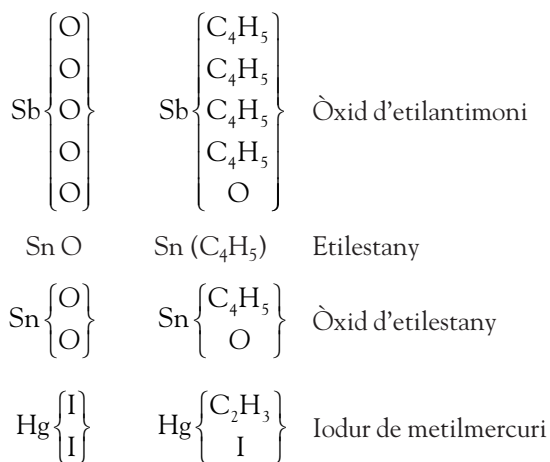
Etilantimoni



Diòxid d'etilantimoni

Tipus inorgànics

Derivats organometàl·lics



Frankland continua defensant la teoria electroquímica (reconeixent, però, que és una explicació entre d'altres possibles); la idea realment nova és que els elements tenen un poder de combinació definit. Els nous tipus de Gerhardt, Williamson i Hofmann condueixen a un concepte semblant, com s'ha vist.

A partir d'aquests diferents camins s'havia arribat a centrar l'atenció en el comportament dels elements mateixos dins del conjunt del compost. En els radicals de Kolbe apareix sempre un grup únic, central, el C^2 ($\text{C} = 6$); en els tipus metà, tenim també el carboni, que es pot unir amb diferents elements i, finalment, amb ell mateix. Kekulé va desenvolupar les possibilitats del tipus metà, però reconegué que l'emboïc de fórmules que mostrava en el seu *Lehrbuch* era un inconvenient (figura 6).

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

FIGURA 6. A. KEKULÉ (1861), *Lehrbuch der organischen chemie*, vol. 1, Erlangen, Ferdinad Enke, p. 58.

Archibald Scott Couper (1831-1892) va ser el primer de representar les unions entre àtoms amb un traç, i aconseguí la claredat en les fórmules orgàniques que tan bé coneixem ara, en les quals es reconeix la tetravalència i la concatenació del carboni. Però degut a les divergències que encara hi havia referents al significat dels àtoms, la química d'aquella època no tenia encara una base teòrica consensuada i molts químics creien que no calia tenir-la encara.

EL CONGRÉS DE KARLSRUHE

Aquesta era la situació cap al 1860: emergien noves idees en relació amb la valència i amb l'estructura interna de les molècules, però no aconseguien consolidar-se perquè no hi havia acord en el valor i el significat de les masses atòmiques; es mantenia la sensació de divisió pregonada en la química. Els termes *àtom*, *molècula*, *volum* i *equivalent* tenien un significat incert: per a uns eren sinònims, d'altres establien diferències entre ells de manera més o menys arbitrària. I, com a conseqüència, les fórmules continuaven tenint formats i significats diferents. A més a més, l'ús d'equivalents en lloc d'àtoms havia guanyat nous adeptes, segons una orientació positivista que desconfiava de les hipòtesis.⁶⁷

Però mentrestant havia canviat el model de gas. La teoria cinetico-molecular (TCM) dels gasos, que havia estat menystinguda pels químics a favor del calòric, proporcionava explicacions cinètiques ben fonamentades, que donaven suport a la hipòtesi d'Avogadro i d'Ampère i a les seves conseqüències referents a la submoleculari-

67. Segons A. J. ROCKE (1984), p. 13-14, els químics interpretaven els fenòmens a partir d'una realitat subjacent, segons un procés de transducció.

tat.⁶⁸ El 1857, Rudolf Clausius (1822-1888) escriu un important article en el qual desenvolupa amb rigor la teoria. Cannizzaro va ser el primer químic d'aprofitar aquestes idees, que fonamentaven la hipòtesi d'Avogadro.

La idea d'organitzar un Congrés Internacional de Químics per a debatre les dificultats d'entesa de la nova química va ser de Kekulé. En va parlar amb Wurtz en un viatge que va fer a París el 1859; la idea va ser acollida amb entusiasme. Kekulé en va parlar, també, amb Karl Weltzien quan el va visitar a Karlsruhe. Un dels objectius del Congrés era arribar a acords sobre terminologia i simbolisme respecte dels conceptes *àtom*, *molècula*, *equivalent* i *basicitat*, entre d'altres. Es va enviar una primera circular als químics que va ser acollida fredament per alguns (creien que no calia forçar acords prematurs sobre temes tan discutibles) i amb desacord per d'altres com, per exemple, Kolbe, que deia:⁶⁹

Des que la química actual està dominada per Gerhardt-Kekulé-Williamson-Wurtz qualsevol conclusió a què s'arribi en el Congrés haurà de ser reemplaçada quan es faci evident i finalment es reconegui que la nova química és fraudulenta, cosa que passarà d'aquí a poc temps.

El Congrés va tenir lloc els dies 3-5 de setembre del 1860. Cannizzaro i el seu col·lega Angelo Pavesi hi van assistir, però no ho feren a temps complert els grans químics del moment: Dumas, Kolbe, Liebig i Wöhler. En el Congrés es va veure que els químics dubtaven de la conveniència d'utilitzar dades procedents de la física, com ara la TCM.

68. Entre 1856 i 1860, van aparèixer, en diverses publicacions, com a mínim catorze derivacions de la hipòtesi que en volums iguals hi ha el mateix nombre de partícules a partir de la TCM.

69. Vegeu A. J. Rocke (1984), p. 293.

Tot i que Laurent havia concretat el significat de *àtom* i de *molècula*, Kekulé no es decidia a identificar les molècules físiques (en els gasos) amb les molècules químiques, perquè diferents fenòmens semblaven mostrar que les molècules físiques estaven formades per un nombre variable de molècules químiques i insistia que calia diferenciar-les. Tot i això, reconeixia la relació entre el pes molecular i la densitat del gas. Cannizzaro ho discutia, opinava que no era necessari establir aquesta diferència; només calia diferenciar les molècules físiques del gas (la massa relativa de les quals venia donada per la densitat del gas) dels àtoms químics que les formen i que entren en la composició dels compostos.

El Congrés va acabar sense conclusions clares, però implícitament es va arribar a un cert compromís d'utilitzar només les masses atòmiques reformades per Laurent i Gerhardt en les fórmules químiques. Però encara n'hi havia d'incertes. En acabar el Congrés, Cannizzaro i Pavesi varen repartir còpies del *Sunto* que alguns dels químics van llegir en el viatge de tornada. Hi ha testimonis de l'impacte que va produir l'exposició ordenada de les «pistes» que permetien calcular les masses atòmiques.

En el *Sunto*, Cannizzaro fa tres aportacions importants, que no eren noves però que no s'havien utilitzat de manera conseqüent i fonamentada.

1. Fonamenta el seu sistema químic en la hipòtesi que en volums iguals hi ha el mateix nombre de partícules, suposant que és possible la dissociació de les molècules làbils en fase gasosa i una submolecularitat variable en les molècules dels elements. Dona la raó a Avogadro, però justifica la seva llei amb criteris moderns, tant físics com químics.

2. Enuncia la llei dels àtoms: cada element té un valor numèric gràcies al qual es pot expressar amb nombres sencers la composició d'iguals volums de les diferents substàncies que s'hi contenen.
3. Utilitza de manera sistemàtica les lleis de la calor molar de Dulong i Petit, i les de l'isomorfisme de Mitscherlich.

Cannizzaro va construir el primer sistema de masses atòmiques i de fórmules que incorporava totes les dades físiques i químiques rellevants. Per això, el Congrés de Karlsruhe va marcar una fita. Com deia Meyer a Kekulé, comentant el Congrés, les hipòtesis químiques fonamentals no s'havien de derivar només de dades químiques, sinó que en les investigacions sobre la naturalesa última de la matèria s'havien d'aplicar totes les ajudes científiques possibles. Això és el que va fer Cannizzaro, en escollir les millors evidències per tal que els seus alumnes poguessin relacionar el treball experimental amb un sistema abstracte, al qual s'accedia amb *eines de paper*, que proporcionava recursos per a preveure i justificar: les fórmules.

5

QUI ERA QUI EN LA QUÍMICA DEL SEGLE XIX

AMPÈRE, André-Marie (1775-1836)

Matemàtic i físic, inventor del telègraf i l'electroimant i, amb Francesc Joan Domènec Aragó (1786-1853), de l'electromagnetisme. Ocupa la càtedra de física general i experimental al Collège de France.

AVOGADRO, Amedeo (1776-1856)

Vinculat a la noblesa del Piemont (regne de Sardenya) que es considerava propera a França i a la seva cultura. Professor de física a Torí. La seva proposta per als gasos, «volum igual, mateix nombre de partícules», el 1811, va tenir poca difusió i un impacte escàs quan va ser publicada.

BERTAGNINI, Cesare (1827-1857)

Neix a Montignoso. Es va doctorar a Pisa, amb Piria. Va combatre en la primera guerra d'unificació d'Itàlia. Treballà amb Liebig, va ser

ajudant de Piria a Pisa i a Torí, i va obtenir la càtedra a Pisa. Va fer importants aportacions a la química biològica. Va obtenir l'àcid cinàmic i va descobrir la reacció que porta el seu nom, entre els aldehids i els bisulfits.

BERTHELOT, Marcelin Pierre-Eugène (1827-1907)

Neix a París. Es va formar a la Universitat de París. Va ser professor de farmàcia a la Sorbona i va tenir altres càrrecs docents. Va fer importants contribucions a la química orgànica, a la història de la química i a la termoquímica, i aclareix diversos aspectes dels equilibris químics. No va reconèixer la teoria atòmica. Va ser guardonat amb nombroses distincions acadèmiques.

BERZELIUS, Jöns Jakob (1779-1848)

Es forma en química i medicina a Uppsala segons les teories del flogist, però les abandona ràpidament i treballa segons les propostes més innovadores: l'electroquímica i la teoria atòmica. Esdevé professor de química i farmàcia al Karolinska Institute, a Estocolm, on fan estada nombrosos alumnes alemanys, com Mitscherlich i Wöhler. Va ser membre de la Reial Acadèmia Sueca de Ciències. No va acceptar mai càtedres que li oferien a Alemanya. Va desenvolupar magistralment la proposta atòmica de Dalton i va introduir la notació amb fórmules per a representar-les.

BOUSSINGAULT, Jean-Baptiste (1802-1887)

Neix a París. Estudia a l'École des Mines i viatja amb Simón Bolívar fent estudis geològics, recomanat per Alexander von Humboldt. Va ser professor de química i degà a la Universitat de Lió, i professor de química agrícola al Conservatoire National des Arts et Métiers, a Pa-

rís. Va fer importants contribucions a la química agrícola, a la química del petroli i a la metallúrgia. Junt amb Dumas, va estudiar la fixació del nitrogen atmosfèric al sòl. Va rebre nombroses distincions i va ser diputat, però va acabar la seva carrera política en el segon imperi.

BUNSEN, Robert (1811-1899)

Neix a Göttingen, on el seu pare era professor i bibliotecari en cap de la universitat, en la qual va estudiar i es va doctorar. Va treballar amb professors de diverses universitats. Va posar a punt mètodes espectromètrics amb Gustav Kirchhoff, amb els quals va descobrir els elements cesi i rubidi. Se'l pot considerar un pioner de la fotoquímica. Va ser professor a Kassel i va succeir Wöhler a Marburg i Leopold Gmelin (1788-1853) a Heidelberg, on va morir. Va ser un professor excel·lent, un recercador excepcional i un constructor d'instruments que mai no va voler patentar.

CAHOURS, Auguste André Thomas (1813-1891)

Neix a París. Estudia a l'École Polytechnique. Va ser ajudant al laboratori de Chevreul i professor a l'École Centrale des Arts et Manufactures. Va sintetitzar nombrosos compostos orgànics i va contribuir a la teoria de la valència.

CHEVREUL, Michel-Eugène (1786-1889)

Neix a Angers. Va ser professor de química orgànica, director de la Manufacture Nationale des Gobelins i director del Museu d'Història Natural a París. La seva recerca la va dedicar als sabons i als greixos. Va ser oficial de la Legió d'Honor, membre de l'Académie des Sciences i de la Royal Society, i va rebre nombrosos premis i reconeixements, com la Medalla Copley (1857) i la Medalla Albert (1873).

CLOEZ, François Stanislas (1817-1883)

Neix a Ors i fou un farmacèutic pioner en l'anàlisi química. Va obtenir la cianamida, amb la col·laboració de Cannizzaro. Fundà la Société Chimique de France i en va ser president.

COUPER, Archibald Scott (1831-1892)

Estudia a Edimburg i a París, amb Wurtz. El 1858 torna d'ajudant a Edimburg. L'any següent perd la salut i ja no es recupera. La publicació del seu article als *Annales de Chimie et de Physique* va ser endarrerida pel seu editor, Wurtz, que després va reconèixer que havia estat ell el primer d'utilitzar línies per a representar els enllaços.

DALTON, John (1766-1844)

De família humil, dedicat a l'ensenyament privat, meteoròleg. Era un dissident de l'anglicanisme, com Faraday. Enuncia la teoria atòmica, que publica entre 1808 i 1827. Per primera vegada es pensà en àtoms de matèries irreductibles, les dels elements. Va ser president de la Literary and Philosophical Society i va rebre la Medalla Copley de la Royal Society per les seves recerques en meteorologia i en química.

DULONG, Pierre Louis (1785-1838)

Dulong va abandonar, per problemes de salut, els seus estudis a l'École Polytechnique al cap d'un any (1802) d'haver-hi ingressat. No obstant això, no va ser un obstacle perquè més endavant realitzés contribucions originals tant en la física com en la química. Va exercir com a professor en diferents institucions, però li va resultar difícil combinar les obligacions docents amb la recerca. La seva primera publicació va ser un estudi interessant sobre l'equilibri químic. Va descobrir el triclorur de nitrogen i l'àcid hipofosforós, i va formular,

conjuntament amb el seu amic Alexis Thérèse Petit (1791-1820), la llei que relacionava la calor específica dels metalls amb la seva massa atòmica relativa, altrament coneguda com Llei de Dulong i Petit, que va permetre la determinació de masses atòmiques. Aquest mètode fou important i definitiu per a l'ordenació correcta dels elements en la taula periòdica publicada el 1869 pel químic rus Dmitri Ivànovitx Mendeléiev.

DUMAS, Jean-Baptiste André (1800-1884)

Neix a Alès, França. Va emigrar a París per recomanació d'Alexander von Humboldt. Els seus primers treballs de recerca es dediquen a la densitat dels vapors i a la substitució d'hidrogen per clor en cossos orgànics. Va fundar amb Aragó l'École Centrale des Arts et Manufactures. Va ser un professor ben valorat a l'École Polytechnique i a la Sorbona, degà de la Facultat de Ciències. Va ocupar el càrrec de secretari de l'Académie des Sciences i va ser, també, diputat i ministre amb Napoleó. Va rebre nombrosos reconeixements, com la Medalla Copley de la Royal Society.

FARADAY, Michael (1791-1867)

Físic i químic britànic que va néixer el 1791 en una barriada de Londres, en el si d'una família molt humil, i va morir a Hampton Court, Molesey (Regne Unit), el 1867. Destacà per ser un experimentador excel·lent. Els seus descobriments principals inclouen la inducció electromagnètica, el diamagnetisme i l'electròlisi. Va començar a treballar com a ajudant de laboratori amb Sir Humphry Davy (1778-1829), en la Royal Institution de Londres. En el camp de la química va destacar pel descobriment del benzè i de les primeres reaccions de substitució dels seus compostos aromàtics derivats. Dels experiments

electroquímics va obtenir resultats que li van permetre relacionar de manera directa la quantitat de matèria i l'electricitat; va determinar que la quantitat de substància dipositada en la cubeta electrolítica és directament proporcional a la quantitat de corrent circulant. A més de la recerca científica que Faraday va desenvolupar a la Royal Institution, va emprendre nombrosos projectes per a empreses privades i per al Govern britànic. Va ser molt reconegut per la societat del seu temps i va rebre diversos guardons. Anys més tard, Ernest Rutherford (1871-1937) va declarar que, si es consideren l'extensió i la magnitud dels descobriments de Faraday i la seva influència en el progrés de la ciència i de la indústria, no existeixen honors que puguin retribuir la seva memòria. Afirmava que Faraday era un dels més grans descobridors científics de tots els temps.

FRANKLAND, Edward (1825-1899)

Aprenent de farmàcia a Lancaster. Se li faciliten estudis amb Lyon Playfair (1818-1898), professor al College of Engineers de Putney, i el 1847 es converteix en el seu ajudant. Coneix Kolbe i tots dos treballen amb Bunsen a Marburg. El 1849 treballa amb Justus von Liebig (1803-1873) a Giessen. Succeeix Playfair i després és el primer professor de química a l'Owens College, a Manchester (1851-1857). El 1857 és professor al Saint Bartholomew's Hospital i a la Royal Institution i, finalment, és el successor de Hofmann a la Royal School of Mines (1865), que esdevindria el Royal College of Science el 1890. Va ser un bon professor i va escriure textos de química de qualitat.

FREMY, Edmond (1814-1894)

Neix a Versailles. Treballa al laboratori de Gay-Lussac i és *préparateur* a l'École Polytechnique i al Collège de France. Va ser professor a

l'École Polytechnique, i succeí Gay-Lussac com a cap de laboratori i Chevreul com a director del Museu d'Història Natural de París. Es va dedicar a la formació de químics industrials, va ser membre de l'Académie des Sciences i cavaller de la Legió d'Honor.

GAY-LUSSAC, Louis Joseph (1778-1850)

Neix a Sent Leonard-de-Noblat, al Llemosí. Membre de la Societé d'Arcueil sota el patronatge de Berthollet, professor de química pràctica a l'École Polytechnique i titular de la càtedra de física a la Facultat de Ciències de la Sorbona. Amb Arago refunden la revista de recerca *Annales de Chimie et de Physique*, de la qual va ser cap de redacció. Es va dedicar a nombroses tasques de química aplicada, va ser membre del Conseil de Perfectionnement des Poudres et Salpêtres i un gran recercador que va descobrir el iode i va formular la llei dels volums de reacció en els gasos. Va ser diputat i par de França, gran oficial de la Legió d'Honor, membre de la Royal Society i de l'Académie des Sciences.

GERHARDT, Charles (1816-1856)

Nascut a Estrasburg, renuncia al negoci familiar i s'enrola a l'exèrcit. L'abandona i estudia química a Karlsruhe, Leipzig, Giessen i Dresden. Obté una càtedra a Montpeller, el 1844, amb males condicions de laboratori. Funda a París l'École de Chimie Pratique amb Laurent. Obté la càtedra de química a l'École Polytechnique d'Estrasburg. Positivista, no creu en la realitat dels àtoms físics ni en la possibilitat de deduir l'estructura última de les molècules, tot i que és un adepte a la teoria atòmica química. Influència Kekulé, Williamson i Odling. Va col·laborar amb Laurent, que també era considerat un rebel.

HOFMANN, August Wilhelm von (1818-1892)

Neix a Giessen, Alemanya. Es forma a la Universitat de Göttingen. Comença la seva carrera com a químic amb Liebig. Va ser director d'una escola de química pràctica que es va inaugurar a Londres. Posteriorment, va substituir Eilhard Mitscherlich a la Universitat de Bonn i va ser director de laboratori a Berlín. Va fer importants aportacions a la química orgànica, en especial a l'estudi de l'anilina, l'amoníac i les bases orgàniques. Va ser membre de les acadèmies científiques de més anomenada i va rebre nombroses distincions acadèmiques.

KEKULÉ, Friedrich August (1829-1896)

El 1847 estudia arquitectura a Giessen, però es passa a la química (1848-1851). Va a París (1851-1852), on coneix Gerhardt, Wurtz i Cahours. Va a Londres (1854-1855) i coneix Odling, Frankland i Williamson. Torna a Alemanya, a Heidelberg. Les seves classes resulten revolucionàries i tenen un gran èxit. Varen ser alumnes seus Julius Lothar Meyer, Aleksandr Mikailovitx Butlerov, Henry Roscoe, Friedrich Konrad Beilstein, Richard Emil Erlenmeyer i Jacobus Henricus van't Hoff. El 1858 és professor a Gant i, des del 1867, a Bonn, on va morir el 1896. Entusiasta en la docència, té molt d'èxit en les seves classes.

KOLBE, Hermann (1818-1884)

Estudia amb Wöhler i és ajudant de Bunsen i de Playfair. El 1847 torna a Marburg acompanyat de Frankland i succeeix Bunsen el 1851. El 1865 va a Leipzig, on es construeix un nou laboratori per a alumnes que queda petit en ser estrenat el 1868. Escriu molt bé, amb un estil propi i concís, però molt apassionadament. Polemitza dura-

ment amb els seus contemporanis, especialment amb Kekulé, Adolf von Baeyer (1835-1917) i Emil Fischer (1852-1919). A partir del 1870 publica el *Journal für Praktische Chemie* i la seva oposició al desenvolupament de fórmules estructurals es fa encara més radical.

LAURENT, Auguste (1807-1853)

Estudia a la prestigiosa École des Mines de París. Ocupa diversos càrrecs a la indústria química, però desitja investigar. En la seva tesi, el 1837, es dedica a la cristal·lografia. Coneix Pasteur analitzant els cristalls de les substàncies isòmeres i dels racèmics i preguntant-se sobre la relació entre les propietats de les substàncies i l'estructura de les molècules. Treballa amb Dumas (1830-1833), però s'hi baralla per qüestions de prioritat. Inicia el seu treball sobre el naftalè i els seus derivats; enuncia la seva teoria dels nuclis d'arrels cristal·logràfiques. Visita Liebig a Giessen, el 1843, estableix contacte amb els químics alemanys, que valoren el seu treball; col·labora amb Hofmann en la conversió del fenol en anilina. És professor de química a Bordeus des del 1838 fins al 1848; malgrat no disposar d'un laboratori adequat, és un recercador extraordinari. Va ser un reformador de la química, junt amb Gerhardt, a qui coneix el 1843. Les seves idees unitàries van tenir gran influència, especialment fora de França.

LIEBIG, Justus von (1803-1873)

Va estudiar a Bonn amb Kastner, es va doctorar el 1822 i va obtenir una beca per anar a París. Per influència de Humboldt va poder treballar al laboratori privat de Gay-Lussac. El 1824 va ser nomenat professor de la Universitat de Giessen, on va organitzar un laboratori docent amb instruments moderns, de gran anomenada. Va ensenyar a la Universitat de Munic del 1852 al 1873. El 1865 va fundar la

companyia Liebig d'extracte de carn, segons un procediment propi. Liebig va millorar l'anàlisi química elemental.

MENDELÉIEV, Dmitri Ivànovitx (1834-1907)

L'any 1850, Mendeléiev va ser admès amb beca a la Facultat de Ciències de la Universitat de Sant Petersburg. Aquell mateix any va morir la seva mare, el record de la qual va presidir tota la seva vida. El 1856 va obtenir el grau de mestre en física i química amb una tesi sobre els volums específics, que acabaria tenint molta importància en el futur desenvolupament del sistema periòdic dels elements. El 1859 va marxar a Alemanya per a ampliar estudis durant tres anys i va assistir al Congrés Internacional de Químics de Karlsruhe (1860), on va conèixer les idees de Cannizzaro, que el van guiar al llarg de tota la vida. Precisament, el concepte *pes atòmic* va representar l'única variable mesurable amb seguretat per a classificar els elements químics. El 1869 va presentar la seva proposta de llei periòdica dels elements, ordenats d'acord amb els seus pesos atòmics. El 1871 va publicar una versió molt millorada de la seva taula del 1869. El 1890 va ser apartat de la vida universitària per motivacions polítiques, i va ser nomenat director de l'Oficina de Pesos i Mesures el 1893, càrrec que va ocupar fins a la seva mort.

MEYER, Julius Lothar (1830-1895)

Tot i que Meyer va començar els estudis de medicina, seguint la tradició familiar, va acabar sent un dels químics més influents del seu temps. A partir del 1876, va ser professor de química a la Universitat de Tübingen. Va assistir, com Mendeléiev, al Congrés Internacional de Químics de Karlsruhe (1860) i va editar una versió del text de Cannizzaro publicada en els «Ostwalds Klassiker der Exakten

Wissenschaften» (1891) de Wilhelm Ostwald. El 1862 va elaborar una taula de vint-i-vuit elements ordenats segons els seus pesos atòmics. Aquesta taula va sortir publicada en un article seu el 1864, però va merèixer molt poc reconeixement dels químics. A partir del 1870, Meyer i Mendeléiev van estar immersos en una agra disputa sobre la prioritat del descobriment de la taula periòdica, que la comunitat científica va acabar decantant a favor de Mendeléiev. Entre els seus descobriments més importants cal destacar la fixació i el transport de l'oxigen per part de l'hemoglobina de la sang.

ODLING, William (1829-1921)

Va ser metge per la Universitat de Londres i va succeir Frankland com a professor al Saint Bartholomew's Hospital, el 1863. El 1868 succeeix Faraday com a professor de química a la Royal Institution i el 1872 succeeix Brodie a Oxford. Va ser pioner en l'ordenació dels elements i en la construcció del concepte de valència.

PIRIA, Raffaele, (1814-1865)

Va néixer a Calàbria, Sicília. Va estudiar medicina i fer estudis de química amb Dumas, a París. Va ser professor de química a Pisa i a Torí. Va fundar, amb Carlo Matteucci, la revista *Il Cimento*, que més tard es va anomenar *Il Nuovo Cimento*. Va ser membre de l'Accademia Nazionale delle Scienze i nomenat senador.

PROUST, Joseph Louis (1754-1826)

Neix a Angers i comença com a farmacèutic amb el seu pare. Treballa amb Lavoisier a París i esdevé un químic de prestigi reconegut. El 1778 accepta una càtedra a Bergara (País Basc) i el 1778, convidat per Carles IV, esdevé professor del Real Colegio o Academia Militar

para Oficiales y Caballeros Cadetes de Artillería, a Segòvia, càrrec que va haver de deixar degut a les lluites nacionalistes contra França i perquè el nou rei Fernando VI no li va reconèixer el càrrec. Va enunciar la llei de les proporcions definides.

REGNAULT, Henri Victor (1810-1878)

Neix a Aquisgrà, Alemanya. Va estudiar a l'École Polytechnique, a París. Es va iniciar com a químic, en química orgànica, amb Liebig. Va ser professor de química a Lió i, posteriorment, professor de química a l'École Polytechnique i de física al Collège de France. Va fer aportacions importants en l'estudi dels gasos i vapors, i va ser pioner en la termodinàmica i la fotografia.

RICHTER, Jeremias Benjamin (1762-1807)

Neix a Hirschberg i mor a Berlín. És oficial de mineria a Breslau. Enuncia la llei de les proporcions recíproques. Va descobrir l'element indi i va determinar el pes equivalent de nombrosos àcids i bases.

WELTZIEN, Karl (1813-1870)

Va néixer a Sant Petersburg. Va ser professor de química a la Technische Hochschule de Karlsruhe. Va construir laboratoris de recerca i d'ensenyament de la química molt ben equipats. Va convocar el primer Congrés Internacional de Químics junt amb Kekulé i Wurtz, en el qual assumí les tasques d'organitzador local.

WILLIAMSON, Alexander William (1824-1904)

Estudia a Heidelberg amb Gmelin i a Giessen amb Liebig. El 1840 es trasllada a París on disposa d'un laboratori privat. Allí coneix els químics francesos, assisteix a les classes d'Auguste Comte i estudia ma-

temàtiques. El 1855 succeeix Thomas Graham (1805-1869) com a professor de química general a l'University College de Londres. Va ser un bon professor i un brillant experimentador, entre 1850 i 1855. Després, la seva producció científica va minvar fins a la seva jubilació, el 1887. Era cec d'un ull i paralític del braç esquerre.

WÖHLER, Friedrich (1800-1882)

Va estudiar a Heidelberg al laboratori de Leopold Gmelin, que el va presentar a Berzelius. Va ser professor de química des del 1826 fins al 1831 a l'Escola Politècnica de Berlín i a Göttingen. Va ser membre de la Reial Acadèmia Sueca de Ciències. Era un empirista convençut, que no volia imposar cap teoria als seus alumnes per deixar el camp obert a les seves pròpies idees.

WOLLASTON, William Hyde (1766-1828)

Nascut a Norfolk, Anglaterra. Es doctorà en medicina però deixà la professió (1810) i es dedicà a la recerca en química, física i cristal·lografia. Identifica els elements pal·ladi i rodi. La constatació de les proporcions múltiples en les reaccions químiques l'orienten cap a l'atomisme, tot i que ell en parla com a «equivalents». Va ser membre de la Royal Society i va rebre diversos reconeixements per la seva recerca, com la Medalla Copley (1802) i la Royal Medal (1828).

WURTZ, Charles Adolphe (1817-1884)

Va estudiar medicina a Estrasburg, on havia nascut, però es dedicà a la química. Va treballar amb Liebig a Giessen (1842) i, a partir del 1843, amb Dumas, de qui serà ajudant. Amic de Gerhardt i de Williamson, va ser un atomista convençut que s'enfrontà amb Henri Sainte-Claire Deville (1818-1881) i Marcelin Berthelot. Degut a la

manca d'un bon laboratori, obre una escola privada de química a París, que ha de tancar uns anys després. El 1853 és nomenat per a la càtedra de química i mineral a l'École de Médecine de París. El 1875 és nomenat per a la primera càtedra de química a la Sorbona. És autor de nombroses publicacions científiques.

6

COMPENDI D'UN CURS DE FILOSOFIA QUÍMICA⁷⁰ IMPARTIT A LA UNIVERSITAT DE GÈNOVA PEL PROFESSOR STANISLAO CANNIZZARO (1858)

CARTA DEL PROFESSOR STANISLAO CANNIZZARO
AL PROFESSOR S. DE LUCA

En la meua opinió, el progrés de la ciència en aquests darrers anys ha confirmat la hipòtesi d'Avogadro, d'Ampère i de Dumas referent a la composició similar dels cossos en l'estat aeriforme; és a dir, la suposició que cossos de volums iguals, siguin simples o compostos, contenen el mateix nombre de molècules, però de cap manera el mateix nombre d'àtoms, perquè les molècules dels diferents cossos o d'un mateix cos en els seus diferents estats poden contenir un nombre d'àtoms diferent, tant si són del mateix tipus com si no ho són.

A fi de fer arribar els meus alumnes a la mateixa convicció, els he

70. En la traducció alemanya, feta en vida de Cannizzaro per un deixeble seu, *filosofia química* es tradueix com a 'química teòrica'. (N. del t.)

fet seguir el mateix camí a través del qual jo hi he arribat, és a dir, una investigació històrica de les teories químiques.

A la primera lliçó començo per mostrar com aquella hipòtesi que va ser enunciada en primer lloc per Avogadro i poc després per Ampère va sorgir gairebé per ella mateixa, de l'observació de les propietats físiques dels cossos aeriformes i de les lleis de Gay-Lussac sobre les relacions entre el volum dels compostos i el dels seus components. Analitzant exhaustivament el pensament d'aquests dos físics, demostro, després, que no es contradiu amb cap fet conegut, a condició únicament que suposem que les molècules es diferenciïn dels àtoms, com ells van fer, i sempre que els criteris utilitzats per a comparar els nombres i els pesos de les primeres no es confonguin amb els que porten a la determinació dels pesos d'aquests darrers; i, finalment, desprenent-se del prejudici que mentre les molècules dels cossos compostos poden tenir qualsevol nombre d'àtoms, les dels diferents cossos simples només poden contenir un únic àtom, o bé totes elles un únic i idèntic nombre d'àtoms.

L'objectiu de la meua segona lliçó és la investigació de la causa per la qual la hipòtesi d'Avogadro i d'Ampère no va ser acceptada immediatament per la majoria dels químics. Comento breument els treballs i les opinions d'aquells que havien investigat les relacions quantitatives entre els cossos que reaccionen sense tenir en compte el seu volum en l'estat gasós i, a continuació, em detinc a comentar el punt de vista de Berzelius. Sota la seva influència, els químics van considerar que aquesta hipòtesi es contradeïa amb els fets.

Segueixo l'itinerari mental de Berzelius que, d'una banda, va desenvolupar i compaginar la hipòtesi electroquímica amb la teoria dualística de Lavoisier i, de l'altra, després de conèixer la teoria atòmica de Dalton sustentada pels experiments de Wollaston, també

va generalitzar les lleis de Richter i les va posar en consonància amb els descobriments de Proust, va utilitzar aquesta teoria com a guia de la seva recerca posterior i la va posar en consonància amb la teoria dualista-electroquímica. Així queda clar per què va suposar que els àtoms estaven aïllats als cossos simples i s'unien per a formar els àtoms d'un compost de primer ordre, i que aquests, per la seva part, formen àtoms de segon ordre per unió simple. També deixo clar que, no podent admetre que quan dos cossos donen un únic compost, a partir d'una molècula de cadascun, les dues molècules poden transformar-se per a donar dues molècules iguals en lloc d'unir-se per a formar una sola molècula, tampoc no podia acceptar la hipòtesi d'Avogadro i d'Ampère, ja que sovint portava precisament a aquesta conclusió.

Continuo mostrant que Berzelius, que no podia alliberar-se de les seves concepcions dualístiques però pretenia explicar les relacions de volum senzilles entre els volums dels components i els compostos en l'estat gasós descobertes per Gay-Lussac, va haver d'admetre una hipòtesi totalment diferent a la d'Avogadro i d'Ampère, segons la qual un mateix volum dels cossos simples en l'estat gasós conté el mateix nombre d'àtoms que, sense modificar-se, s'uneixen donant compostos; segueixo explicant com, més tard, després d'haver estat determinada la densitat gasosa de molts cossos simples, Berzelius es va veure obligat a restringir aquesta llei a aquells cossos simples que eren gasos permanentment. Finalment, mostro que ni tan sols creia que les molècules del mateix ordre en l'estat gasós i en les mateixes condicions es trobaven a la mateixa distància unes de les altres, i que per això va arribar a la conclusió que en les molècules dels àcids clorhídric, bromhídric i iodhídric hi havia la mateixa quantitat d'hidrogen que en les d'aigua i d'àcid sulfhídric, tot i que el comportament

diferent d'aquests compostos confirmava les conclusions finals d'Avogadro i d'Ampère.

Al final d'aquesta lliçó demostro que només era necessari diferenciar entre àtoms i molècules per a reconciliar tots els resultats experimentals coneguts per Berzelius, sense haver de recórrer a la suposició d'una composició diferent dels gasos permanents i dels densificables, dels simples i dels compostos, suposició que hauria estat en contradicció amb les propietats físiques de tots els fluids elàstics.

A la meua tercera lliçó comento els diferents treballs dels físics sobre els cossos gasosos i demostro que totes les noves investigacions de Gay-Lussac fins a Clausius confirmen la hipòtesi d'Avogadro i d'Ampère, que la distància entre les partícules en l'estat gasós no depèn ni de la seva naturalesa ni de la seva massa, ni tampoc del nombre d'àtoms que contenen, sinó només de la temperatura a la qual es troben i de la pressió que han de suportar.

A la quarta lliçó resumeixo les teories químiques posteriors a Berzelius; així, em detinc en la manera com Dumas, que tendia a compartir la idea d'Ampère, va acostumar els químics que treballaven amb cossos orgànics a utilitzar aquesta idea per a determinar el pes de les molècules dels compostos, i esmento les raons per les quals no va aplicar aquesta teoria fins a les últimes conseqüències. A continuació, mostro com per això existien dos mètodes diferents per a determinar les fórmules en la química inorgànica i en l'orgànica, un de Berzelius i l'altre d'Ampère i de Dumas, fins a Laurent i Gerhardt, que van intentar posar en consonància aquests dos mètodes científics. Continuo explicant com els descobriments sobre la composició de les substàncies orgàniques realitzats per Gerhardt, Williamson, Hofmann, Wurtz, Berthelot, Frankland i d'altres confirmen la hipòtesi d'Avogadro i d'Ampère i, també, com la part de la teoria de Ger-

hardt que explica els fets millor que qualsevol altra teoria anterior no és més que la generalització de la teoria d'Ampère, és a dir, la seva aplicació conseqüent, que havia estat iniciada per Dumas.

No obstant això, observo que Gerhardt no sempre va ser fidel a la teoria que li havia donat resultats tan fructífers, perquè va suposar que volums iguals dels gasos no contenien sempre el mateix nombre de molècules, sinó que només ho feien la majoria de les vegades.

A continuació, demostro com Gerhardt es deixava portar moltes vegades per un prejudici oposat al de Berzelius i li donava la volta als fets, ja que mentre Berzelius no admetia que les molècules dels cossos simples es dissociaven en el moment de la unió, Gerhardt opinava que les molècules de tots els cossos simples eren dissociables en les reaccions químiques. Aquest prejudici el va obligar a suposar que les molècules de mercuri i de tots els altres metalls estaven formades per dos àtoms, com les de l'hidrogen, i, per tant, que els compostos dels metalls eren del mateix tipus que els de l'hidrogen. Aquest error encara existeix entre els químics i els ha impedit trobar entre els metalls radicals diatòmics anàlegs als que ha trobat Wurtz en la química orgànica.

A partir de la revisió històrica de les teories químiques i les investigacions dels físics, arribo a la conclusió que, per posar en consonància totes les branques de la química, és necessari aplicar conseqüentment les teories d'Avogadro i d'Ampère a l'hora de comparar els pesos i el nombre de totes les molècules; per tant, m'imposo la tasca de demostrar que les conclusions que se'n poden extreure estan en consonància amb totes les lleis físiques i químiques descobertes fins avui.

En la meua cinquena lliçó, començo a utilitzar la hipòtesi d'Avogadro i d'Ampère en la determinació dels pesos moleculars, sense que calgui conèixer prèviament la seva composició.

D'acord amb la hipòtesi mencionada anteriorment, els pesos moleculars són proporcionals a les densitats gasoses dels diferents cossos. Per tal que les densitats dels gasos expressin els pesos moleculars, és més adequat comparar-les totes amb la densitat d'un gas simple considerada com la unitat que no pas amb la mescla de dos gasos, tal com ho és l'aire.

Donat que l'hidrogen és el gas més lleuger, es podria prendre com la unitat de les densitats gasoses i, per tant, expressaríem els pesos moleculars assignant un valor 1 a la molècula d'hidrogen.

Tot i això, m'estimo més prendre com a unitat dels pesos de les molècules i de les seves parts el pes de mitja molècula d'hidrogen, en lloc d'una molècula sencera; d'aquesta manera, les densitats gasoses dels diferents cossos es refereixen a la de l'hidrogen, i s'assigna a aquest el valor 2. Així, per a transformar les densitats gasoses referides a l'aire en valors referits a hidrogen = 1, pres com la unitat, és suficient multiplicar-les per 14,438, i per a obtenir les densitats referides a la densitat d'hidrogen igual a 2, fer-ho per 28,87.

A continuació, exposo les sèries de nombres següents que representen aquests dos valors:

NOMS DELS COSSOS	DENSITAT <i>o pesos d'un volum referit al de l'hidrogen = 1, o pesos moleculars referits a una molècula sencera d'hidrogen considerada la unitat</i>	DENSITAT <i>referida a la de l'hidrogen = 2, o pesos moleculars referits al pes de mitja molècula d'hidrogen considerada la unitat</i>
Hidrogen	1	2
Oxigen corrent	16	32
Oxigen electritzat	64	128
Sofre per sota 1.000°	96	192

Sofre per sobre 1.000°*	32	64
Clor	35,5	71
Brom	80	160
Arseni	150	300
Mercuri	100	200
Aigua	9	18
Àcid clorhídric	18,25	36,50**
Àcid acètic	30	60

* Segons la meua opinió, aquesta determinació realitzada per Bineau necessita una confirmació.

** Aquests dos valors només són aproximats; es pot obtenir una exactitud més gran quan aquestes dades es posen en concordança amb les densitats obtingudes per dades químiques.

Si es volgués prendre l'hidrogen = 1 com a referència per a les densitats gasoses i mitja molècula d'hidrogen com a referència per als pesos moleculars, es podria dir que tots els pesos moleculars estan representats pel pes de dos volums.

Tot i això, per simplificar, he preferit comparar les densitats gasoses a la de l'hidrogen = 2, amb la qual cosa tots els pesos moleculars corresponen al pes d'un volum.

A través dels pocs exemples d'aquesta taula, demostro que un cos concret pot tenir diferents pesos moleculars en els seus estats al·lotròpics; no obstant això, no puc deixar de banda el fet que les dades experimentals necessiten encara una nova comprovació.

Presento la situació com si l'estudi dels diferents cossos hagués començat amb la determinació dels pesos moleculars o de les densitats gasoses sense haver-me preocupat si eren simples o compostos.

A continuació, passem a investigar la composició d'aquestes molècules. Si el cos és indissociable, es pot considerar que les seves molècules es componen, en la totalitat del seu pes, d'un sol tipus de matè-

ria. Si el cos és compost, se'n fa l'anàlisi elemental i es determina la relació invariable entre els pesos dels seus components. Després, es divideix el pes molecular en parts proporcionals als pesos relatius de cada component, i així s'obtenen les quantitats d'element present a les molècules del compost relatives a la mateixa unitat utilitzada per a expressar els pesos moleculars. Seguint aquest mètode, componc la taula següent:

NOM DEL COS	PES <i>d'un volum, o pes molecular referit al pes de mitja molècula d'hidrogen considerada = 1</i>	PESOS <i>dels components d'un volum o d'una molècula comparada amb el pes de mitja molècula d'hidrogen = 1</i>
Hidrogen	2	2 d'hidrogen
Oxigen corrent	32	32 d'oxigen
Oxigen electritzat	128	128 d'oxigen
Sofre per sota dels 1.000°	192	192 de sofre
Sofre per sobre dels 1.000° (?)	64	64 de sofre
Fòsfor	124	124 de fòsfor
Clor	71	71 de clor
Brom	160	160 de brom
Iode	254	254 de iode
Nitrogen	28	28 de nitrogen
Arsènic	300	300 d'arsènic
Mercuri	200	200 de mercuri

Clorur d'hidrogen	36,5	36,5 de clor	1 d'hidrogen
Bromur d'hidrogen	81	80 de brom	1 »
Iodur d'hidrogen	128	127 de iode	1 »
Aigua	18	16 d'oxigen	2 »
Amoníac	17	14 de nitrogen	3 »
Arsenur d'hidrogen	78	75 d'arsènic	3 »
Fosfur d'hidrogen	35	32 de fòsfor	3 »
Calomelans	235,5	35,5 de clor	200 de mercuri
Sublimat	271	71 »	200 »
Clorur d'arsènic	181,5	106,5 »	75 d'arsènic
Protoclorur de fòsfor	138,5	106,5 »	32 de fòsfor
Perclorur de ferro	325	213 »	112 de ferro
Protòxid de nitrogen	44	16 d'oxigen	28 de nitrogen
Biòxid de nitrogen	30	16 »	14 »
Òxid de carboni	28	16 »	12 de carboni
Àcid carbònic	44	32 »	12 »
Etilè	28	4 d'hidrogen	24 »
Propilè	42	6 »	36 »
Àcid acètic hidratat	60	4 »	32 d'oxig. 24 de carb.
Àcid acètic deshidratat	102	6 »	48 » 48 de »
Alcohol	46	6 »	16 » 24 de »
Èter	74	10 »	16 » 48 de »

Les xifres indicades en la taula anterior es poden comparar entre si perquè es refereixen a la mateixa unitat. Per a gravar això a la memòria dels meus alumnes aplico un truc molt senzill i els dic: imagineu que es pot demostrar que mitja molècula d'hidrogen pesa una milionèsima de mil·ligram; aleshores tots els nombres d'aquesta taula serien nombres concrets, que expressarien els pesos absoluts de les molècules i dels seus components en milionèsimes de mil·ligram. Evidentment, passaria el mateix si la unitat contingués un altre valor concret. D'aquesta manera, permeto que es formi una idea clara de la possibilitat de comparar els nombres sotmesos a discussió, independentment del valor que tingui la unitat comuna. Després que aquest truc hagi donat fruit, m'apresso a deixar-lo de banda, i afegeixo immediatament que, de fet, ens és del tot impossible determinar el valor concret d'aquesta unitat. No obstant això, els conceptes adquirits queden fixats de manera molt definida i clara en la ment dels meus alumnes, independentment de la formació matemàtica que puguin tenir. Aquest procediment s'assembla al dels enginyers, que destrueixen els suports de fusta dels ponts que construeixen tan bon punt aquests poden suportar-se per ells mateixos. Aquí potser em recriminaràs: segur que valia la pena aquesta despesa de temps i de tinta per a comunicar-me aquest truc tan comú? Doncs he de dir-te que m'hi he detingut perquè aprecio molt aquest mitjà pedagògic, que ha estat molt eficaç amb els meus alumnes; per tant, em permeto recomanar-lo a tots aquells que, com jo, han d'ensenyar química a persones joves no acostumades a les comparacions numèriques.

Després d'haver familiaritzat els joves amb els valors que apareixen en la taula precedent, és fàcil portar-los a descobrir la llei que resulta de la seva comparació. Compareu, els dic, les diferents quan-

titats d'un mateix element contingudes en les molècules dels cossos simples i en tots els seus compostos, i reconeixereu la llei següent: *totes les quantitats d'un mateix element contingudes en les diferents molècules són múltiples sencers d'una mateixa quantitat, la qual, com que sempre apareix sencera, pot ser considerada amb tot el dret com l'àtom.*

De fet:

Una molècula d'hidrogen lliure en conté	2	d'hidrogen	= 2×1
» de clorur d'hidrogen en conté	1	»	= 1×1
» de bromur d'hidrogen en conté	1	»	= 1×1
» de iodur d'hidrogen en conté	1	»	= 1×1
» d'àcid prússic en conté	1	»	= 1×1
» d'aigua en conté	2	»	= 2×1
» de sulfur d'hidrogen en conté	2	»	= 2×1
» d'àcid fòrmic en conté	2	»	= 2×1
» d'amoníac en conté	3	»	= 3×1
» de fosfur d'hidrogen en conté	3	»	= 3×1
» d'àcid acètic en conté	4	»	= 4×1
» d'etilè en conté	4	»	= 4×1
» d'alcohol en conté	6	»	= 6×1
» d'èter en conté	10	»	= 10×1

Segons això, totes les quantitats d'hidrogen contingudes en les diferents molècules són múltiples sencers de les contingudes en la de l'àcid clorhídric. Per tant, aquesta quantitat es pot prendre com la unitat comuna del pes dels àtoms i de les molècules. L'àtom d'hidrogen està contingut dues vegades en la molècula d'hidrogen lliure.

De la mateixa manera es demostra que totes les quantitats de clor

contingudes en les mateixes molècules són múltiples sencers de la quantitat continguda a la molècula d'àcid clorhídric, és a dir, de 35,5, i que la quantitat d'oxigen present a les diferents molècules sempre és un múltiple de la que correspon a l'aigua, és a dir, 16. Aquesta quantitat és la meitat d'una molècula d'oxigen lliure i una octava part de la de l'oxigen electrilitzat (ozó).

De fet:

Una molècula d'oxigen lliure	en conté	32	d'oxigen	= 2×16
Una molècula d'ozó	»	128	»	= 8×16
Una molècula d'aigua	»	32	»	= 1×16
Una molècula d'èter	»	16	»	= 1×16
Una molècula d'àcid acètic	»	32	»	= 2×16
Una molècula de clor lliure	»	71	de clor	= $2 \times 35,5$
Una molècula d'àcid clorhídric	»	35,5	»	= $1 \times 35,5$
Una molècula de sublimat corrosiu	»	71	»	= $2 \times 35,5$
Una molècula de clorur d'arsènic	»	106,5	»	= $3 \times 35,5$
Una molècula de clorur d'estany	»	142	»	= $4 \times 35,5$
etc.				

Així es troba la quantitat més petita de cada element que apareix com a unitat sencera a totes les molècules que el contenen. A aquesta quantitat se li pot donar amb tot el dret el nom *àtom*. En conseqüència, per a determinar el pes atòmic de cada element és necessari determinar abans el pes molecular i la composició de tots o la majoria dels seus compostos.

Si a algú li sembla que el mètode que permet determinar els pesos moleculars és massa hipotètic, pot comparar entre si la composició

de volums iguals dels cossos en estat gasós i en les mateixes condicions, i no se li podrà escapar la llei següent: *les diferents quantitats d'un mateix element contingudes en un mateix volum, sigui del cos lliure o de les seves combinacions, són sempre múltiples sencers de la mateixa quantitat*; és a dir, cada element té un valor numèric particular mitjançant el qual es poden expressar les composicions en pes de volums iguals dels diferents compostos d'aquest element amb l'ajuda de coeficients sencers. Com que totes les reaccions químiques tenen lloc entre volums iguals o múltiples sencers d'aquests, totes les reaccions químiques poden representar-se mitjançant aquests valors numèrics i els coeficients sencers. La llei expressada d'aquesta manera és una traducció directa dels fets; però, qui no serà portat per aquesta llei a la suposició que els pesos dels volums iguals representen els pesos moleculars, encara que ens faltin altres demostracions? Aquesta és la raó per la qual, en l'enunciat de la llei, m'estimo més substituir la paraula *volum* per l'expressió *molècula*. Això és un avantatge per a l'ensenyament, perquè quan no es poden determinar les densitats gasoses, es recorre a altres mètodes per a obtenir els pesos moleculars dels compostos. Tot el meu projecte pedagògic rau en això: provar l'exactitud d'aquests mètodes, demostrant que quan s'apliquen de manera paral·lela porten als mateixos resultats que els que obtenim a partir de la determinació de la densitat gasosa.

La llei esmentada anteriorment, que anomeno *llei dels àtoms*, conté la de les proporcions múltiples i la de les relacions senzilles de volums, la qual cosa demostro de manera exhaustiva en les meves lliçons. Per això, m'és molt fàcil explicar que, a través de la representació amb símbols dels diferents pesos atòmics dels elements, és possible expressar amb fórmules la composició de les seves molècules i els seus compostos. A continuació, dedico algun temps per tal que

els meus estudiants es familiaritzin amb la substitució del volum gasós pel pes molecular, ja que el primer d'aquests expressa directament els fets i el segon els interpreta. Em preocupa sobretot de gravar a la seva memòria la diferència entre àtom i molècula. De fet, es pot conèixer el pes atòmic d'un element sense conèixer el seu pes molecular, tal com passa en el cas del carboni. Com que hi ha un gran nombre de compostos volàtils d'aquest cos, es poden comparar els seus pesos moleculars i la seva composició, i es troba que totes les quantitats de carboni contingudes en aquests cossos són múltiples sencers de 12. Per tant, aquesta quantitat és el pes atòmic del carboni, que s'expressa amb el símbol C. Tot i això, com que no podem determinar la densitat gasosa del carboni lliure, no tenim cap mètode per a trobar el seu pes molecular; per tant, no podem saber quants àtoms estan continguts a les seves molècules. Aquí tampoc no hi ha cap analogia que ens serveixi d'ajuda, ja que hem observat que les molècules dels cossos més similars, com les de sofre i d'oxigen, així com un mateix cos en els seus diferents estats al·lotròpics, estan compostes per un nombre diferent d'àtoms. Tampoc no hi ha cap referència que permeti predir la densitat gasosa del carboni; l'única cosa que podem dir és que serà 12 o un múltiple sencer de 12 (segons el meu sistema numèric). El nombre indicat com a densitat gasosa teòrica del carboni en diferents llibres de text de química és arbitrari i totalment inútil per als càlculs químics. No té cap valor per al càlcul ni per a la verificació dels pesos moleculars dels diferents compostos de carboni, perquè si es coneix bé el pes molecular de tots els seus compostos, no és necessari conèixer el pes de la molècula de carboni lliure. Aquest nombre també és inútil per a la determinació del pes atòmic del carboni, ja que aquest últim es pot obtenir per comparació de la composició d'un determinat nombre de compostos. Per

tant, el pes molecular d'aquest element no és una dada necessària per a resoldre el problema. De tot això es podrà convèncer fàcilment qualsevol persona que representi de la manera següent els valors dels pesos moleculars obtinguts a partir de les densitats i els seus components.

NOMS DELS COMPOSTOS DE CARBONI	PESOS moleculars en relació amb l'àtom d'hidrogen	PESOS dels components referits al pes de l'àtom d'hidrogen considerat la unitat	FÓRMULES, assignant $H = 1$; $C = 12$, $O = 16$; $S = 32$
Òxid de carboni	28	12 carboni 16 oxigen	CO
Àcid de carboni	44	12 » 32 »	CO ₂
Sulfur de carboni	76	12 » 64 sofre	CS ₂
Gas dels pantans	16	12 » 4 hidrogen	CH ₄
Etilè	28	24 » 4 »	C ₂ H ₄
Propilè	42	36 » 6 »	C ₃ H ₆
Èter	74	12 » 10 hidrogen 16 oxigen	C ₄ H ₁₀ O
etc.		etc.	

En la sèrie de molècules dels compostos de carboni es podria posar també la molècula de carboni lliure, si se'n conegués el pes; però això no tindria més utilitat que la que suposaria incloure en aquesta llista qualsevol altre compost, ja que només corroboraria que la quantitat de carboni en qualsevol molècula que en contingui és 12 o $n \times 12 = C^n$, on n és un nombre sencer.

A continuació, pregunto si és més adequat expressar la composició de les molècules dels compostos en funció de les molècules dels seus components o si no és més convenient expressar totes dues res-

pecte als valors constants que sempre hi apareixen en forma de múltiples sencers. Això equival a expressar-les mitjançant els àtoms, com ja havia començat a fer. Per exemple, és millor expressar en la fórmula que una molècula d'àcid clorhídric conté el pes de mitja molècula d'hidrogen i mitja molècula de clor, o bé que conté un àtom d'ambdós elements, indicant al mateix temps que una molècula d'aquests dos cossos en estat lliure conté dos àtoms?

Si es volguessin acceptar les fórmules escrites amb els símbols de les molècules dels cossos simples, molts dels coeficients d'aquests símbols serien fraccions i la fórmula d'un compost expressaria directament la relació entre els volums dels seus components i el del compost en estat gasós. Aquesta notació ha estat proposada per Dumas en la seva memòria «Sur quelques points de la théorie atomistique» (*Annales de Chimie et de Physique*, 33, 1826).⁷¹

Per discutir aquesta qüestió, dono a les molècules dels cossos simples uns altres signes que els que s'utilitzen per a la representació dels àtoms i represento les fórmules obtingudes d'una manera al costat de les obtingudes de l'altra.

ÀTOMS I MOLÈCULES	SÍMBOLS* de les molècules dels cossos simples i de les fórmules escrites amb aquests	SÍMBOLS dels àtoms dels cossos simples i de les fórmules escrites amb aquests	Valor numèric dels seus pesos
Àtom d'hidrogen	$H_{\frac{1}{2}} =$	$H =$	1
Molècula d'hidrogen	$H =$	$H_2 =$	2
Àtom d'oxigen	$O_{\frac{1}{2}} = O_z \frac{1}{6} =$	$O =$	16

71. J.-B. DUMAS (1826). (N. del t.)

Molècula d'oxigen comú	O =	O ₂ =	32
Molècula d'oxigen electritzada (ozó)	O _z =	O ₈ =	128
Àtom de sofre	S _½ = Sa _⅙ =	S =	32
Molècula de sofre per sobre de 1.000° (Bineau)	S =	S ₂ =	64
Molècula de sofre per sota de 1.000°	Sa =	S ₆ =	192
Molècula d'aigua	HO _½ = HO _z ⅙ =	H ₂ O =	18
Molècula d'hidrogen sulfurat	HS _½ = HSa _⅙ =	H ₂ S =	34

* A la segona columna, Cannizzaro utilitza una tipografia gòtica difícil de reproduir i distingir. (N. del t.)

Aquests pocs exemples ja són suficients per a mostrar els problemes que apareixen en les fórmules que representen les molècules dels compostos en funció de les molècules senceres dels seus components. Resumint, els problemes són els següents:

1. No es pot trobar el pes molecular de molts cossos simples dels quals no es pot determinar la densitat gasosa.
2. Si l'oxigen i el sofre tenen realment densitats gasoses diferents en els seus estats al·lotròpics i, per tant, pesos moleculars diferents, els seus compostos haurien de tenir dues o més fórmules, segons que les quantitats dels components es referissin a les molècules d'un estat al·lotròpic o d'un altre.
3. Donat que les molècules de cossos anàlegs (com ara el sofre i l'oxigen) contenen un nombre d'àtoms diferent, les fórmules de compostos anàlegs serien diferents entre si. En canvi, si la composició de les molècules s'expressa a través de l'àtom, els cossos compostos anàlegs contenen el mateix nombre d'àtoms en les seves molècules.

És cert que les relacions volumètriques entre els compostos i els seus components es poden llegir directament en la fórmula que utilitza els símbols referits als pesos moleculars, o sigui, volums iguals. Tot i això, aquestes relacions també estan contingudes en les fórmules atomístiques; és suficient saber si l'àtom expressat mitjançant un símbol és la molècula sencera del cos lliure o només una part del mateix. Per tant, només cal conèixer la fórmula atomística de les molècules lliures. Per exemple, és suficient saber que l'àtom d'oxigen, O, representa la meitat d'una molècula d'oxigen i un vuitè de la d'oxigen electritzat, per a reconèixer immediatament que el pes d'un àtom d'oxigen està representat per $1/2$ del volum d'oxigen lliure o per $1/8$ del volum d'oxigen electritzat. De fet, és senzill acostumar els alumnes que el pes atòmic dels elements pot estar representat per un volum sencer o per una part d'aquest, depenent del fet que l'àtom sigui igual a una molècula sencera o només a una part d'aquesta. En aquest sistema de formulació, les fórmules que representen els pesos i la composició de les molècules dels cossos simples i compostos expressen, també, els pesos i la composició de volums gasosos iguals en les mateixes condicions. L'àtom de cada cos simple està representat per la quantitat d'ell mateix o dels seus compostos que sempre apareix com una part sencera en volums iguals; aquesta quantitat pot estar continguda enterament en un volum del cos lliure o ser-ne només una fracció sencera.

Després de presentar la base de la teoria atòmica, a la sisena lliçó començo a investigar la composició dels clorurs, bromurs i iodurs. Com que la majoria d'aquests compostos són volàtils i tenen densitats gasoses conegudes, no pot haver-hi cap dubte sobre el pes aproximat de les seves molècules o les quantitats de clor, brom i iode que

en contenen. Aquestes últimes quantitats són sempre múltiples de les quantitats de clor, brom i iode contingudes en l'àcid clorhídric, bromhídric i iodhídric, és a dir, dels pesos de mitges molècules. Per això, no pot existir cap dubte respecte dels pesos atòmics d'aquests elements, ni respecte del nombre d'àtoms continguts en les molècules dels seus compostos de composició i pes conegut.

De totes maneres, de vegades apareix la dificultat de decidir si la quantitat d'àtoms enllaçada amb un d'aquests cossos halògens⁷² dins d'una molècula és 1, 2, 3 o n . Per a decidir-ho s'han de comparar entre si les quantitats de totes les altres molècules que contenen el mateix element i determinar el pes d'aquest element que aparegui sencer en tots els compostos. Si s'ha de determinar el pes atòmic d'un element i no es pot determinar la densitat gasosa dels seus altres compostos, s'ha de recórrer a altres mètodes per a conèixer els pesos moleculars i deduir el pes atòmic de l'element. Així, el que exposaré a continuació serveix per a mostrar als meus alumnes com aplicar aquests altres criteris auxiliars per a verificar o determinar els pesos atòmics i la composició de les molècules. Començo presentant la taula següent d'alguns clorurs, bromurs i iodurs amb densitat gasosa coneguda. Així, escric les seves fórmules i reservo per a més endavant la justificació del pes atòmic assignat a algun dels elements que hi apareixen. No obstant això, no deixo d'insistir sobre el fet que els pesos atòmics de l'hidrogen, del clor, del brom i del iode són iguals al pes de mitja molècula i que poden representar-se mitjançant el pes de mig volum, com mostro en la taula següent:

72. *Halògens són 'formadors de sals'.* (N. del t.)

	SÍMBOLS	PESOS
Pes de l'àtom d'hidrogen o de mitja molècula, representada pel pes de 1/2 volum	H	1
Pes de l'àtom de clor o de 1/2 molècula, representada pel pes de 1/2 volum	Cl	35,5
Pes de l'àtom de brom o de 1/2 molècula, representada pel pes de 1/2 volum	Br	80
Pes de l'àtom de iode o de 1/2 molècula, representada pel pes de 1/2 volum	I	127

A partir d'aquestes dades, presento, a continuació, la composició d'alguns compostos d'aquests halògens:⁷³

NOMS DELS CLORURS	PESOS <i>de volums iguals en les mateixes condicions referits al pes de mig volum d'hidrogen = 1; o sigui, pes de la molècula referida al pes de l'àtom d'hidrogen = 1</i>	COMPOSICIÓ DELS VOLUMS <i>iguals en l'estat gasós en les mateixes condicions, o composició molecular, si els pesos dels components es refereixen al pes de l'àtom d'hidrogen com a unitat; és a dir, la unitat comuna de pesos atòmics i moleculars</i>	FÓRMULES <i>que representen la composició de les molècules; és a dir, de volums iguals en estat gasós en les mateixes condicions</i>
Clor lliure	71	71 de clor	Cl ₂
Àcid clorhídric	36,5	35,5 » 1 d'hidrogen	HCl
Protoclorur de mercuri, o sigui, calomelans	235,5	35,5 » 200 de mercuri	HgCl

73. Mantenim la denominació de Cannizzaro, *protoclorur* i *deutoclorur*, en lloc de dir-ne *monoclorur* i *diclorur*. (N. del t.)

Deutoclorur de mercuri, o sigui, sublimat corrosiu	271	71	»	200	de mercuri	HgCl ₂
Clorur d'etil	64,5	35,5	»	5	d'hydr. 24 de carb.	C ₂ H ₅ Cl
Clorur d'acetil	78,5	35,5	»	3	» 24 » 16 d'oxig.	CH ₃ COCl
Clorur d'etilè	99	71	»	4	» 24 de carb.	C ₂ H ₄ Cl ₂
Clorur d'arseni	181,5	106,5	»	75	d'arsènic	AsCl ₃
Protoclorur de fòsfor	138,5	106,5	»	32	de fòsfor	PhCl ₃
Clorur de bor	117,5	106,5	»	11	de bor	BoCl ₃
Deutoclorur d'estany	259,6	142	»	117,6	d'estany	SnCl ₄
Clorur de titani	198	142	»	56	de titani	TiCl ₄
Clorur de silici	170	142	»	28	de silici	SiCl ₄
Clorur de zirconi	231	142	»	89	de zirconi	ZrCl ₄
Clorur d'alumini	267	213	»	54	d'alumini	Al ₂ Cl ₆
Perclorur de ferro	325	213	»	112	de ferro	Fe ₂ Cl ₆
Sesquiclorur de crom	319	213	»	106	de crom	Cr ₂ Cl ₆

Aquí presto atenció especial a la composició dels dos clorurs i iodurs de mercuri. No hi ha cap dubte que la molècula de calomelans conté la mateixa quantitat de clor que la d'àcid clorhídric i que el deutoclorur de mercuri en conté una quantitat doble, mentre que

les quantitats de mercuri són iguals en les dues. La suposició expressada per alguns químics que la quantitat de clor és igual en els dos clorurs i que la quantitat de mercuri és diferent no té cap base justificada. Així, s'ha determinat la densitat gasosa d'ambdós clorurs i s'ha observat que un mateix volum de tots dos conté la mateixa quantitat de mercuri, i que la quantitat de clor continguda en un volum de calomelans és igual a la que conté el mateix volum de clorur d'hidrogen. Tanmateix, un volum de sublimat conté el doble de clor que el mateix volum de calomelans. Per això no es pot dubtar sobre la composició molecular relativa d'aquests dos clorurs. El mateix es pot dir d'ambdós iodurs. La quantitat constant de mercuri que apareix a les diverses molècules d'aquests compostos s'expressa mitjançant el número 200. Ara bé, correspon a un àtom o a més d'un? Després d'haver observat experimentalment en aquests compostos que la mateixa quantitat de mercuri està combinada amb un àtom o amb dos de clor o iode, respectivament, hom tendeix a acceptar que aquesta és la quantitat que apareix, no fraccionada, en totes les molècules que contenen mercuri, per la qual cosa es tracta de l'àtom, és a dir, que $Hg = 200$.

Per a confirmar això, s'haurien de comparar entre si les diferents quantitats de mercuri contingudes en les molècules de tots els seus compostos de pes i composició exactament coneguts. Es disposa només d'uns pocs compostos de mercuri a part dels indicats, però n'existeixen alguns a la química orgànica, i la seva fórmula representa correctament la composició molecular. En aquestes fórmules es troba sempre $Hg_2 = 200$, i els químics han establert $Hg = 100$ (essent $H = 1$). Això confirma que l'àtom de mercuri és 200 i no 100, ja que no hi ha cap compost de mercuri les molècules del qual continguin menys que aquesta quantitat. Per a confirmar

això, utilitzo la llei de la calor específica dels cossos simples i compostos.

Anomenem *quantitat de calor absorbida pels àtoms i les molècules* el producte dels seus pesos per les seves calors específiques. Si es compara la capacitat calorífica de l'àtom de mercuri amb la dels àtoms de iode o de brom en el mateix estat físic, aquesta resulta ser pràcticament igual.⁷⁴ Això confirma que les relacions entre el pes atòmic del mercuri i el dels dos halògens són exactes, i confirma indirectament la relació entre els pesos atòmics del mercuri i de l'hidrogen, les capacitats calorífiques dels quals no es poden comparar. D'aquesta manera, s'obté:

NOMS DELS COSSOS	PES ATÒMIC	CALORS ESPECÍFIQUES o quantitat de calor necessària per a elevar 1° la temperatura de la unitat pes	PRODUCTES de les calors específiques i dels pesos atòmics o quantitat de calor necessària per a escalfar 1°
Brom sòlid	80	0,08432	6,74560
Iode	127	0,05412	6,87324
Mercuri sòlid	200	0,03241	6,48200

Es pot demostrar el mateix si es comparen entre si les calors específiques dels diferents compostos de mercuri. Woestyn i Garnier han demostrat que la capacitat calorífica dels àtoms no varia gaire en relació amb la manera en què es combinen dins d'un compost. Donat que la capacitat calorífica és quasi igual per a tots els cossos simples,

74. Es refereix a la llei de Dulong i Petit: A. T. PETIT i P. L. DULONG (1819), «Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur», *Annales de Chimie et de Physique*, 10 (8), p. 395-413. (N. del t.)

les molècules necessitaran quantitats de calor proporcionals al nombre d'àtoms continguts en elles per a augmentar la seva temperatura un grau. Així, si $Hg = 200$, és a dir, si les fórmules dels dos clorurs i iodurs de mercuri són $HgCl$, HgI , $HgCl_2$ i HgI_2 , les molècules dels primers necessitaran el doble de calor i les dels darrers el triple del que necessita un àtom senzill, tal com es pot extreure de la taula següent:

FÓRMULES dels compostos de mercuri	PESOS de les seves molècules = p	CALOR ESPECÍFICA de la unitat pes = c	CALOR ESPECÍFICA de les molècules = p × c	NOMBRE d'àtoms en les molècules = n	CALOR ESPECÍFICA de cada àtom = (p × c) / n
$HgCl$	235,5	0,05205	12,257745	2	6,128872
HgI	327	0,03949	12,91323	2	6,45661
$HgCl_2$	271	0,06889	18,66919	3	6,22306
HgI_2	454	0,04197	19,05438	3	6,35146

Així, 200 parts de pes de mercuri necessiten la mateixa quantitat de calor per a augmentar la seva temperatura un grau a l'estat lliure i en els seus compostos que 127 parts de iode, 80 parts de brom i també, certament, 35,5 parts de clor i 1 part d'hidrogen, si es poguessin comparar les calors específiques d'aquests darrers en les mateixes condicions, com s'ha fet amb els altres.

D'altra banda, els àtoms d'hidrogen, de iode i de brom són la meitat de les molècules corresponents; per això ens podem preguntar si 200 parts de pes de mercuri també corresponen a mitja molècula de mercuri lliure. És suficient examinar la taula de pesos moleculars per a adonar-se immediatament que, de la mateixa manera que per a l'hidrogen s'accepta un pes molecular de 2, el del mercuri és 200, i

que aquest és igual al seu pes atòmic. Amb altres paraules: un volum de gas, sigui dels protoclorurs o protoiodurs, o dels deutoclorurs o deutoiodurs, conté el mateix volum de vapor de mercuri; per tant, cada molècula d'aquests compostos conté una molècula sencera de mercuri i aquesta correspon a un àtom d'aquesta substància perquè apareix entera en totes les seves molècules. Això ho confirma l'observació que per a escalfar una molècula sencera de mercuri es necessita tanta quantitat de calor com per a mitja molècula de iode o de brom. A més, crec que puc afirmar que una molècula de mercuri i mitja d'hidrogen són indivisibles a les reaccions químiques, al menys *pel que fa a les reaccions químiques conegudes fins ara*. Veuràs que aquí evito plantejar-me la qüestió si podria arribar a fraccionar-se aquesta quantitat. No deixo de fer notar que tots aquells que van aplicar fidelment la teoria d'Avogadro i d'Ampère han arribat al mateix resultat. Els primers de notar que la molècula de mercuri, a diferència de la de l'hidrogen, sempre apareixia sencera en els compostos van ser Dumas i després Gaudin. Per això, Gaudin va anomenar la molècula de mercuri *monoatòmica* i la d'hidrogen, *diatòmica*. No obstant això, he d'evitar la utilització d'aquests adjectius amb un significat tan particular perquè a dia d'avui, com saps, s'utilitzen amb un sentit completament diferent per a caracteritzar la capacitat de saturació dels diferents radicals.

Després d'haver demostrat quines són les fórmules dels dos clorurs de mercuri, les comparo amb la de l'àcid clorhídric. Les fórmules atòmiques ens mostren que la composició dels protoclorurs és idèntica a la del clorhídric pel que fa al nombre d'àtoms continguts en les molècules. D'altra banda, si es comparen les quantitats dels components amb les quantitats contingudes en les seves molècules lliures, apareix una diferència. Per fer-la evident comparo les fórmules atòmiques de

les diferents molècules sotmeses a discussió amb les fórmules basades en els símbols referits als pesos de les molècules senceres, com veus a continuació:

	SÍMBOLS* <i>de les molècules dels cossos simples i de les fórmules dels seus compostos escrites amb aquests; o símbols i fórmules que corresponen a pesos de volums iguals en estat gasós</i>	SÍMBOLS <i>dels àtoms dels cossos simples i de les fórmules dels seus compostos escrites amb aquests</i>	NOMBRES <i>que representen els pesos corresponents</i>
Àtom d'hidrogen	$H_{1/2} =$	$H =$	1
Molècula d'hidrogen	$H =$	$H_2 =$	2
Àtom de clor	$Cl =$	$Cl =$	35,5
Molècula de clor	$Cl =$	$Cl_2 =$	71
Àtom de brom	$Br_{1/2} =$	$Br =$	80
Molècula de brom	$Br =$	$Br_2 =$	160
Àtom de iode	$I_{1/2} =$	$I =$	127
Molècula de iode	$I =$	$I_2 =$	254
Àtom de mercuri	$Hg =$	$Hg =$	200
Molècula de mercuri	$Hg =$	$Hg =$	200
Molècula de l'àcid clorhídric	$H_{1/2} Cl_{1/2} =$	$HCl =$	36,5
Molècula de l'àcid bromhídric	$H_{1/2} Br_{1/2} =$	$HBr =$	81
Molècula de l'àcid iodhídric	$H_{1/2} I_{1/2} =$	$HI =$	128
Mol. de protoclorur de mercuri	$Hg Cl_{1/2} =$	$HgCl =$	235,5
Mol. de protobromur de mercuri	$Hg Br_{1/2} =$	$HgBr =$	280

Mol. de protoiodur de mercuri	$\text{HgI}_{\frac{1}{2}} =$	$\text{HgI} =$	327
Mol. de deutoclorur de mercuri	$\text{HgCl} =$	$\text{HgCl}_2 =$	271
Mol. de deutobromur de mercuri	$\text{HgBr} =$	$\text{HgBr}_2 =$	360
Mol. de deutoiodur de mercuri	$\text{HgI} =$	$\text{HgI}_2 =$	454

* A la segona columna, Cannizzaro utilitza una tipografia gòtica difícil de reproduir i distingir. (N. del t.)

La comparació d'aquestes fórmules fa cada vegada més evident la preferència que s'ha de concedir a les fórmules atomístiques. Aquestes també representen molt bé la relació entre els volums gasosos. Així, mentre els àtoms del clor, el brom, el iode i l'hidrogen estan representats pels pesos de mig volum, el de mercuri està representat pel d'un volum sencer.

A continuació, tracto els dos clorurs de coure. La seva analogia amb els de mercuri ens porta a suposar que tenen la mateixa composició atòmica; però això no ho podem precisar directament a partir de la determinació i comparació dels pesos de les seves molècules, perquè no coneixem les densitats gasoses d'aquests dos compostos.

La calor específica del coure en l'estat lliure i en els seus compostos confirma la composició atòmica dels dos compostos de coure, proposada per analogia amb els clorurs de mercuri. De fet, la seva composició ens porta a suposar que si els corresponen les fórmules CuCl i CuCl_2 , el pes de l'àtom de coure, anomenat Cu, ha de ser igual a 63, com es pot concloure de les relacions següents:

	RELACIÓ entre els components, expressada amb nombres que sumen 100	RELACIÓ entre els components, expressada amb els pesos atòmics
Protoclorur de coure	36,4 : 63,96 clor coure	35,3 : 63 Cl Cu
Deutoclorur de coure	52,98 : 47,02 clor coure	71 : 63 Cl ₂ Cu

A més, el número 63 multiplicat per la calor específica del coure dona un producte gairebé idèntic al que s'ha obtingut a partir dels pesos atòmics del iode o del mercuri amb les seves respectives calors específiques. De fet, tenim

$$\frac{63}{\text{pes atòmic del coure}} \times \frac{0,09515}{\text{calor específica del coure}} = 6.$$

63 parts de coure en els seus compostos necessiten aquesta mateixa quantitat de calor per a escalfar-se un grau. De fet:

FÓRMULES dels compostos de coure	PESOS de les seves molècules = p	CALORS ESPECÍ- FIQUES de la unitat de pes = c	CALORS ESPECÍ- FIQUES de les molècules = p × c	NOMBRE d'àtoms en les molècules = n	CALOR ESPECÍFICA de cada àtom = (p × c) / n
CuCl	98,5	0,13827	13,619595	2	6,809797
CuI	190	0,06869	14,0511	2	7,0255

A continuació, sorgeix la pregunta de si la quantitat de coure que apareix sempre entera en els seus compostos i té la mateixa capacitat

calorífica que tots els altres àtoms és una molècula sencera o un submúltiple sencer d'aquesta. L'analogia dels compostos de coure amb els de mercuri ens porta a la suposició que l'àtom de coure és una molècula sencera. Tot i això, donat que no es pot confirmar amb cap altre experiment, prefereixo afirmar que no hi ha cap procediment per a determinar el pes molecular del coure lliure fins que no es pugui determinar la densitat gasosa d'aquest cos.

A continuació, passo a determinar la composició dels clorurs, bromurs i iodurs de potassi, sodi, liti i plata. Cada un d'aquests metalls forma amb cada halogen un sol compost característic; no obstant això, no es coneix la densitat gasosa de cap d'aquests compostos; per tant, ens falta la possibilitat de determinar si en aquestes molècules hi ha un, dos o més àtoms d'halogen. Però la seva analogia amb el protoclorur de mercuri, HgCl , i el protoclorur de coure, CuCl , així com l'analogia amb la calor específica dels metalls i els seus compostos, ens permeten suposar que les molècules de cada un d'aquests compostos contenen un àtom de metall i un àtom d'halogen. Segons aquesta suposició, el pes atòmic del potassi seria $K = 39$, el del sodi $\text{Na} = 23$ i el de la plata $\text{Ag} = 108$; aquests nombres, multiplicats per les calors específiques corresponents, donen el mateix producte que els pesos atòmics dels cossos descrits anteriorment.

NOMS DELS COSSOS	PESOS atòmics = p	CALORS ESPECÍFIQUES de la unitat de pes = c	CALORS ESPECÍFIQUES dels àtoms = $p \times c$
Brom sòlid	80	0,08432	6,74560
Iode	127	0,05112	6,87324
Mercuri sòlid	200	0,03241	6,48200

Coure	63	0,09315	6
Potassi	39	0,169556	6,612684
Sodi	23	0,2934	6,7482
Plata	108	0,05701	6,15708

A més, les calors específiques dels clorurs, bromurs i iodurs d'aquests metalls confirmen que les seves molècules contenen el mateix nombre d'àtoms dels dos components. De fet:

<i>FÓRMULES i noms dels compostos</i>	<i>PESOS de les seves molècules = p</i>	<i>CALORS ESPECÍ- FIQUES de la unitat de pes = c</i>	<i>CALORS ESPECÍ- FIQUES de les molècules = p × c</i>	<i>NOMBRE d'àtoms de les molècules = n</i>	<i>CALORS ESPECÍ- FIQUES de cada àtom = (p × c) / n</i>
KCl Clorur de potassi	74,5	0,17295	12,881775	2	6,442387
NaCl Clorur de sodi	58,5	0,21401	12,519585	2	6,259792
AgCl Clorur de plata	143,5	0,09109	13,071415	2	6,535707
KBr Bromur de potassi	119	0,11321	13,47318	2	6,73659
NaBr Bromur de sodi	103	0,13842	14,25726	2	7,12863
AgBr Bromur de plata	188	0,07391	13,89508	2	6,94754

KI Iodur de potassi	166	0,08191	13,59706	2	6,79853
NaI Iodur de sodi	150	0,08684	13,0260	2	6,5130
AgI Iodur de plata	235	0,06159	14,47365	2	7,23682

Aleshores, els àtoms de potassi, sodi, liti i plata són iguals a 1/2 molècula, com l'àtom d'hidrogen, o a una molècula sencera, com l'àtom de mercuri? No podem respondre directament aquesta pregunta, perquè ens manquen les densitats gasoses d'aquests elements. Tot i això, t'exposaré, posteriorment, algunes raons que m'han portat a creure que les molècules d'aquests elements contenen dos àtoms, com l'hidrogen.

L'or forma dos compostos amb cada un dels halògens. Ara demostr que el primer clorur és anàleg al calomelans i té la fórmula AuCl. De fet, el pes atòmic de l'or corresponent a la fórmula obtinguda per analogia amb el protoclorur de mercuri compleix la llei de les calor específiques, com es mostra a continuació:

$$\begin{array}{rcccl}
 196,32 & \times & 0,03244 & = & 6,369620 \\
 \text{Au} & & \text{calor específica} & & \\
 & & \text{de l'or} & &
 \end{array}$$

A continuació, demostr que els primers o únics clorurs dels metalls següents tenen una composició similar a la del deutoclorur de mercuri i de coure, o sigui, que contenen dos àtoms de clor per cada àtom metàl·lic.

Les quantitats de clor que apareixen en les molècules d'aquests clorurs no es poden determinar directament perquè no se'n coneix la densitat gasosa. Tot i això, les calors específiques dels metalls lliures i els seus compostos demostren el que s'ha dit. De fet, escrivint les quantitats dels diferents metalls que es combinen amb el pes de dos àtoms de clor en els seus respectius clorurs primers o únics, es demostra que aquestes quantitats tenen la mateixa propietat que tots els altres àtoms. Escrivint la fórmula d'aquests clorurs, bromurs i iodurs com MCl_2 , es confirma que compleixen la llei de les calors específiques dels cossos compostos.

NOMS DELS COSSOS	SÍMBOLS I PESOS dels àtoms	CALOR ESPECÍFICA de la unitat de pes	CALOR ESPECÍFICA dels àtoms
Iode	I = 127	0,05412	6,87324
Mercuri sòlid	Hg = 200	0,03241	6,48200
Coure	Cu = 63	0,09515	6
Zinc	Zn = 66	0,09555	6,30630
Plom	Pb = 207	0,0314	6,4998
Ferro	Fe = 56	0,11379	6,37224
Manganès	Mn = 55	0,1181	6,4955
Estany	Sn = 117,6	0,05623	6,612648
Platí	Pt = 197	0,03243	6,38871
Calci	Ca = 40		
Magnesi	Mg = 24		
Bari	Ba = 137		

FÓRMULES dels compostos	PESOS de les seves molècules = p	CALORS ESPECÍ- FIQUES de la unitat de pes = c	CALORS ESPECÍ- FIQUES de les molècules = p × c	NOMBRE d'àtoms en les molècules = n	CALOR ESPECÍFICA de cada àtom = (p × c) / n
HgCl ₂	271	0,06889	18,66919	3	6,22306
ZnCl ₂	134	0,13618	18,65666	3	6,21888
SnCl ₂	188,6	0,10161	19,163646	3	6,387882
MnCl ₂	126	0,14255	17,96130	3	5,98710
PbCl ₂	278	0,06641	18,46198	3	6,15399
MgCl ₂	95	0,1946	18,4870	3	6,162
CaCl ₂	111	0,1642	18,2262	3	6,0754
BaCl ₂	208	0,08957	18,63056	3	6,21018
HgI ₂	454	0,04197	19,05438	3	6,35146
PbI ₂	461	0,04267	19,67087	3	6,55695

Alguns dels metalls relacionats a dalt formen encara altres compostos amb clor, brom i iode. Es poden determinar els seus pesos moleculars i comparar les seves densitats gasoses, i en aquests casos es confirmen els valors assignats als pesos atòmics. Per exemple, una molècula de perclorur d'estany pesa 259,6 i conté 117,6 parts d'estany (= Sn) i 142 parts de clor (= Cl₄); una molècula de perclorat de ferro pesa 325 i conté 112 parts de ferro (= Fe₂) i 213 parts de clor (= Cl₆).

Pel que fa al zinc, es coneixen alguns compostos volàtils que confirmen el pes atòmic que jo mateix vaig determinar. No obstant això, els químics han proposat que el pes atòmic del zinc és 33, la meitat del proposat per mi, suposant que el clorur de zinc era del mateix tipus que l'àcid clorhídric. Després de preparar alguns compostos de

zinc amb radicals alcohòlics, va resultar sorprenent que per a representar la seva composició amb fórmules corresponents a volums gasosos iguals d'altres compostos coneguts calia expressar la quantitat de zinc continguda com Zn_2 . Això és una conseqüència necessària del fet que la quantitat de zinc representada pels químics com Zn_2 correspon a un únic àtom, la capacitat de saturació del qual correspon a dos àtoms d'hidrogen. Tornaré a discutir aquest assumpte en les lliçons següents d'aquest resum.

Ara bé, els àtoms d'aquests metalls són iguals a les seves molècules o en són només un submúltiple? Més endavant, et donaré les raons per les quals em sembla més probable que les molècules d'aquests metalls siguin iguals a les del mercuri, però ara ja et faig notar que no dono a les meves raons el mateix pes i la mateixa seguretat que la que ens donaria el coneixement de les densitats gasoses, si les poguéssim determinar.

El que demostro en aquesta lliçó es pot resumir de la manera següent: no tots els primers clorurs que es corresponen amb els òxids amb un sol àtom d'oxigen tenen la mateixa composició atòmica; alguns d'aquests contenen un sol àtom de clor i d'altres dos, tal com es desprèn de la llista següent:

HCl	HgCl	CuCl	KCl	NaCl	LiCl	AgCl	AuCl
Àcid clorhídric	Protoclorur de mercuri	Protoclorur de coure	Clorur de potassi	Clorur de sodi	Clorur de liti	Clorur de plata	Protoclorur d'or
HgCl ₂	CuCl ₂	ZnCl ₂	PbCl ₂	CaCl ₂	SnCl ₂	PtCl ₂	etc.
Deutoclorur de mercuri	Deutoclorur de coure	Clorur de zinc	Clorur de plom	Clorur de calci	Protoclorur d'estany	Protoclorur de platí	

Tan bon punt va determinar la calor específica dels metalls i de molts dels seus compostos, Regnault va reconèixer ràpidament que s'havien de modificar els pesos atòmics que se'ls havia atribuït. Així, s'havia de dividir per 2 els de potassi, sodi i plata sense variar els altres, o s'havia de multiplicar aquests últims per dos sense variar els primers. D'aquí va treure la conclusió que els clorurs de potassi, sodi i plata eren anàlegs al calomelans i al protoclorur de coure, mentre que els de zinc, plom, calci, etc., eren anàlegs al sublimat i al deutoclorur de coure. Però va suposar que les molècules del calomelans (o protoclorur de mercuri) i dels clorurs anàlegs contenien dos àtoms del metall i dos àtoms de clor, mentre que les de sublimat i els altres clorurs contenien només un àtom de metall i dos àtoms de clor. Aquesta és la llista de fórmules proposades per Regnault:

H ₂ Cl ₂	Hg ₂ Cl ₂	Cu ₂ Cl ₂	K ₂ Cl ₂	Na ₂ Cl ₂	Li ₂ Cl ₂	Ag ₂ Cl ₂	Au ₂ Cl ₂
Àcid clorhídric	Protoclorur de mercuri	Protoclorur de coure	Clorur de potassi	Clorur de sodi	Clorur de liti	Clorur de plata	Proto- clorur d'or
HgCl ₂	CuCl ₂	ZnCl ₂	PbCl ₂	CaCl ₂	etc.		
Deuto- clorur de mercuri	Deuto- clorur de coure	Clorur de zinc	Clorur de plom	Clorur de calci			

De fet, a partir tan sols de les calors específiques no es pot decidir si els clorurs de la primera fila horitzontal són MCl o M₂Cl₂; l'única cosa que es pot afirmar és que contenen el mateix nombre d'àtoms de metall que de clor. No obstant això, coneixent les densitats gasoses de l'àcid clorhídric i dels dos clorurs de mercuri i, per tant, els seus pesos moleculars, podem comparar les dues composicions entre si i resoldre aquesta qüestió. Ja t'he explicat com de-

mostro als meus alumnes que les molècules dels dos clorurs de mercuri tenen la mateixa quantitat de mercuri però que un d'aquests té la mateixa quantitat de clor que l'àcid clorhídric, és a dir, mitja molècula de clor lliure, mentre que l'altre en té el doble. Així es demostra de manera segura que les dues fórmules, Hg_2Cl_2 i HgCl_2 , són incorrectes perquè indiquen que les molècules dels dos clorurs contenen la mateixa quantitat de clor i quantitats de mercuri diferents, al contrari del que es desprèn de les densitats gasoses. En canvi, les fórmules que proposo posen d'acord els resultats obtinguts a partir de les calors específiques i els que provenen de les densitats gasoses.

Ara vull que prestis atenció a la incongruència de Gerhardt. De la teoria d'Avogadro, d'Ampère i de Dumas, és a dir, de la comparació de les densitats gasoses com a expressió dels pesos moleculars, Gerhardt ha conclòs que els àtoms d'hidrogen, de clor i d'oxigen eren mitja molècula, que la molècula d'aigua contenia el doble d'hidrogen que la de l'àcid clorhídric, que en la molècula d'èter hi havia una quantitat doble de radical etil que en la d'alcohol i que en la formació d'una molècula d'àcid monobàsic deshidratat hi participen dues molècules de l'hidrat d'àcid. Tot i això, Gerhardt no va estendre la teoria d'Ampère a tota la química. Al contrari, va admetre, arbitràriament i en contra d'aquestes regles, que les molècules del clorur de potassi i el protoclorur de mercuri i, en general, de tots els clorurs corresponents als protòxids tenien la mateixa composició que l'àcid clorhídric, i que els àtoms de tots els metalls eren un submúltiple sencer de la molècula, com l'àtom de l'hidrogen.

Ja t'he explicat les raons que demostren el contrari.

Després d'haver demostrat la composició dels clorurs corresponents als òxids amb un àtom d'oxigen, deixo l'estudi dels altres clo-

rurs per a una altra lliçió i defineixo el meu concepte de la capacitat diferent de saturació dels diferents radicals metàl·lics.

Comparant els dos tipus de clorurs es fa evident que un àtom de metall es pot combinar amb un àtom de clor o amb dos. Jo ho expresso dient que l'àtom metàl·lic equival a un àtom d'hidrogen en el primer cas i a dos en el segon. L'àtom de mercuri, per exemple, és equivalent a un àtom d'hidrogen en el calomelans i a dos àtoms d'hidrogen en el sublimat; els àtoms de sodi, potassi i plata corresponen a un àtom d'hidrogen i, en canvi, els de zinc, plom, magnesi, calci i d'altres, a dos. Aleshores, a partir de l'estudi de totes les reaccions químiques d'aquestes substàncies, s'arriba a la conclusió que el nombre variable d'àtoms de diverses substàncies que es combina amb la mateixa quantitat de clor també es combina amb les mateixes quantitats d'oxigen, sofre, etc., i viceversa. Per exemple, la quantitat de clor que es combina amb un àtom de zinc, plom, calci, etc., també es combina amb dos àtoms d'hidrogen, potassi o plata. Igualment, la mateixa quantitat d'oxigen o de qualsevol altra substància que es combina amb un únic àtom dels primers ho fa amb dos dels darrers. Això demostra que la propietat dels primers àtoms de ser equivalents a dos dels altres depèn de la naturalesa mateixa de l'àtom o de l'estat que adopta quan forma el compost. Expressem aquesta equivalència constant dient que cada àtom dels primers té una capacitat de saturació doble de la dels altres. Aquestes expressions no són noves en el llenguatge científic, però la seva aplicació s'estén, aquí, des dels àtoms de segon ordre fins als àtoms de primer ordre.

Per la mateixa raó per la qual els químics suposen que l'àcid fosfòric té diferents capacitats de saturació sense que la seva composició s'alteri, es pot dir que els àtoms de mercuri i de coure tenen capacitats de saturació diferents segons si es troben en el protoclorur o en el

deutoclorur. Així expresso el fet que aquests àtoms metàl·lics són equivalents a un àtom d'hidrogen en els protoclorurs i tendeixen a ocupar el lloc d'un sol àtom d'hidrogen a les descomposicions dobles, mentre que quan es troben en els deutoclorurs substitueixen dos àtoms d'hidrogen. Així com diem que en els compostos amb bases hi ha tres modificacions de l'àcid fosfòric, podem parlar de dues modificacions diferents del radical de mercuri i coure. Anomenem *radicals mercuriosos* i *cuprosos* els radicals continguts en els protoclorurs i en les altres sals similars, i *mercúrics* i *cúprics* els que apareixen en els deutoclorurs i en altres sals corresponents.

Per expressar les diferents capacitats de saturació dels diferents radicals, les comparo amb les de l'hidrogen o dels halògens, segons que els radicals siguin electropositius o electronegatius. Així, un àtom d'hidrogen se satura amb un àtom d'halogen i viceversa. Això ho explico dient que el primer és un radical monoatòmic positiu mentre que el segon és un radical monoatòmic negatiu. Als radicals electropositius monoatòmics pertanyen també el potassi, el sodi, el liti, la plata i els radicals mercuriós i cuprós. Per contra, els radicals diatòmics són aquells que, tot i essent infraccionables, són equivalents a dos àtoms d'hidrogen o de clor. Entre els radicals electropositius es troben tots els radicals metàl·lics de les sals mercúriques, cúpriques, de zinc, de plom, de magnesi, de calci, etc.; entre els electronegatius, d'altra banda, l'oxigen, el sofre, el seleni i el tellur, és a dir, les substàncies anomenades *amfides*.

Existeixen, també, radicals equivalents a tres o més àtoms d'hidrogen o de clor; deixo la seva discussió per a més endavant.

Abans d'acabar la meua lliçó intento evidenciar que la llei dels equivalents s'ha de considerar diferent de la llei dels àtoms.

Aquesta última llei només diu que la quantitat d'un element con-

tinguda en molècules diferents ha de ser sempre un múltiple sencer d'una mateixa quantitat. En canvi, no ens permet predir que l'àtom de zinc val el mateix que dos àtoms d'hidrogen, no només en els compostos amb clor, sinó en tots els seus compostos. La relació constant entre els pesos atòmics dels diferents elements que se substitueixen, independentment de la naturalesa i del nombre dels altres components del compost, forma una llei que limita el nombre dels possibles compostos i comprèn especialment tots els casos de doble descomposició.

A la setena lliçó estudio alguns radicals monoatòmics i diatòmics compostos, com els cianògens i els radicals alcohòlics.

Ja t'he explicat el mètode que segueixo per a determinar el pes i la composició de les molècules dels diferents cossos dels quals es pot determinar la densitat gasosa. Aquest mètode aplicat de manera conseqüent a totes les substàncies que tenen radicals alcohòlics ens permet, per dir-ho així, passar d'una molècula a una altra. Per a trobar la capacitat de saturació d'un radical és convenient investigar primer una molècula a la qual estigui enllaçat amb un radical monovalent. Així, per a estudiar els radicals electronegatius començo amb els seus compostos amb hidrogen o amb qualsevol altre radical electropositiu monoatòmic. Inversament, per a estudiar els radicals electropositius, començo amb els seus compostos amb clor, brom i iode. Els radicals electronegatius que formen una molècula amb un únic àtom d'hidrogen són monoatòmics; aquells que ho fan amb dos àtoms d'hidrogen són diatòmics, i així successivament. Inversament, els radicals electropositius són monoatòmics quan s'uneixen amb un àtom d'halogen i diatòmics quan s'enllacen amb dos.

Seguint aquestes regles, he arribat a les conclusions següents:

1. El cianogen, CN , és un radical electronegatiu monoatòmic, i

la molècula de cianogen lliure conté el doble de carboni i de nitrogen del que conté una molècula de monocianur. Per tant, el cianogen, CN, es comporta de manera completament anàloga als àtoms de clor, Cl.

2. El cacodil, C_2H_6As ; el metil, CH_3 ; l'etil, C_2H_5 , i els altres radicals homòlegs i isòlegs són, com l'àtom d'hidrogen, monoatòmics i, com aquest, no poden formar molècules per ells mateixos, sinó que s'han d'unir a un altre radical monoatòmic, simple o compost, igual o diferent a ells.

3. L'etilè, C_2H_4 , i el propilè, C_3H_6 , són radicals diatòmics i són equivalents als de les sals mercúriques, cúpriques, de zinc, de plom, de magnesi, de calci, etc. També poden formar una molècula per ells mateixos, com l'àtom de mercuri.

Fins ara no ha arribat al meu coneixement que cap químic hagi notat l'analogia entre les sals de mercuri i les de l'etilè i el propilè; però això es pot demostrar amb tanta evidència a partir del que acabo d'explicar que em sembla innecessari entretenir-m'hi més temps. Igual que un volum de vapor de mercuri es combina amb un volum de clor per a donar un sol volum de deutoclorur de mercuri, un volum d'etilè forma un únic volum de diclorur d'etil (l'oli dels holandesos) amb el mateix volum de clor. Si a aquest últim li correspon la fórmula $C_2H_4Cl_2$, la que correspon al clorur de mercuri ha de ser $HgCl_2$; i, si és així, els clorurs de zinc, plom, calci, etc., han de ser MCl_2 . Per tant, els àtoms de tots aquests metalls són radicals diatòmics, com l'etilè i el propilè. D'altra banda, com que tots els radicals monoatòmics positius amb densitat gasosa coneguda es comporten com l'hidrogen i no poden formar cap molècula per ells sols, em sembla molt probable que el fet de tenir la mateixa capacitat de saturació que l'àtom d'hidrogen coincideixi amb el fet de no poder existir per

ells mateixos. Per aquesta raó, i fins que es demostrí el contrari, crec que les molècules de potassi, sodi, liti i plata lliures estan formades per dos àtoms i tenen les fórmules K_2 , Na_2 , Li_2 , Ag_2 .

Com que hem observat que tant l'àtom de mercuri (que té més tendència a fer el paper de radical diatòmic que monoatòmic) com l'etilè i el propilè poden existir en estat aïllat formant molècules per ells mateixos, em sembla probable que la mateixa propietat pugui manifestar-se en els àtoms de zinc, plom i calci, i que per això les molècules es compoquin d'un sol àtom. Si es verifica aquesta relació entre els pesos atòmics continguts en una molècula i la capacitat de saturació de l'àtom aïllat, se'n pot treure la conseqüència següent: *els radicals metàl·lics de molècules que apareixen senceres en els compostos són diatòmics, i els radicals de molècules formats per dos àtoms són monoatòmics*. Com pots entendre, aquesta relació és important, perquè implica necessàriament que una molècula de mercuri (en les sals mercúriques), zinc, etilè, propilè, etc. correspon a una molècula d'hidrogen, potassi o plata, i que unes i les altres es combinen amb una molècula sencera de clor, amb la diferència que les primeres, que són indivisibles, formen una única molècula amb dos àtoms de clor, mentre que les darreres, que són divisibles, formen dues molècules diferents. No obstant això, abans d'extreure'n una conclusió tan important, s'ha de demostrar millor l'exactitud de les dades que la justifiquen.

En la vuitena lliçó començo comparant el comportament dels radicals metàl·lics monoatòmics i diatòmics en determinades reaccions. Els radicals compostos presentats en la lliçó anterior formen compostos volàtils. Això em dona la possibilitat d'explicar el comportament dels compostos metàl·lics per analogia amb els primers, tot i que aquests últims no són volàtils i no es pot determinar directa-

ment el seu pes molecular. Aquí rau el gran servei que ha fet la química orgànica a la química general.

Abans de comparar les diferents reaccions mitjançant equacions, presento les regles utilitzades per a proposar les meves fórmules:

1. Només utilitzo els coeficients dels símbols com a exponents quan vull indicar que aquell nombre d'àtoms està contingut en una sola molècula; en els altres casos col·locaré els coeficients abans dels símbols. Per representar dos àtoms d'hidrogen lliure formant una molècula, escric H_2 ; si vull representar quatre àtoms continguts en dues molècules, no escric H_4 , sinó $2H_2$, i per la mateixa raó indico «n àtoms de mercuri lliure» mitjançant la fórmula nHg .

2. Sovint repeteixo diverses vegades el mateix símbol en una mateixa molècula, per distingir una part seva d'una altra. Així, escric l'àcid acètic com $C_2H_3HO_2$ per indicar que un dels quatre àtoms d'hidrogen continguts en aquesta molècula es troba en un estat diferent que els altres tres, i que aquest és l'únic que pot ser substituït per metalls. De vegades també escric repetidament el mateix símbol per representar diversos àtoms d'un mateix element, amb la intenció d'aclarir el transcurs d'algunes reaccions.

3. Per aquest mateix motiu, escric sovint els àtoms diferents d'un mateix element o els residus de molècules iguals verticalment, un sobre l'altre; per exemple, escric la molècula del diclorur de mercuri, $HgCl_2$, així: $Hg(Cl/Cl)$, i la de l'acetat de mercuri, $C_4H_6HgO_4$, així: $Hg(C_2H_3O_2/C_2H_3O_2)$. Així mostro que els dos àtoms de clor i els dos residus d'àcid acètic provenen de dues molècules diferents d'àcid clorhídric o àcid acètic, respectivament.

4. Represento amb el símbol R^I_m tots els radicals metàl·lics monoatòmics simples i compostos; amb R^{II}_m , en canvi, tots els radicals metàl·lics diatòmics. Si en una mateixa fórmula o equació apareixen

dos o més radicals monoatòmics diferents, posaré en els símbols les lletres minúscules *a*, *b*, *c*, etc. Així, $R_{ma}^I - R_{mb}^I$ representarà una sola molècula formada per dos radicals monoatòmics diferents, com els anomenats *radicals mixtos*.

Les molècules dels radicals metàl·lics monoatòmics es representen amb la fórmula $(R_m^I)_2$; com que les molècules dels radicals diatòmics estan formades per un únic àtom o grup, aquests radicals es representen amb el símbol del mateix radical. Comprendràs que amb el nom de *radical metàl·lic* em refereixo a tots aquells que poden substituir els metalls en els compostos de tipus salí.

5. Donat que tots els compostos que contenen en les seves molècules un hidrogen que es pugui substituir per metalls, per reacció amb aquests o amb els seus compostos, són semblants, és útil utilitzar la mateixa fórmula per a tots ells. Utilitzo la següent: HX , en la qual X representa la totalitat de la molècula, a part dels hidrògens metàl·lics. Per exemple, a l'àcid acètic, $X = C_2H_3O_2$, perquè aquest grup forma amb hidrogen la molècula de l'hidrat d'àcid acètic. Com que també existeixen compostos àcids que contenen dos àtoms d'hidrogen substituïbles per metalls, i com que aquests reaccionen de manera molt semblant amb compostos que contenen metalls, utilitzo per a aquests tipus de compostos la fórmula general H_2Y , en la qual Y comprèn tot allò contingut en la molècula a part dels dos àtoms d'hidrogen. No obstant això, he d'afegir de seguida que encara que jo anomeni X i Y allò que està unit amb H o H_2 en les molècules àcides, no vull dir que X i H o Y i H_2 apareguin en les molècules com dues parts diferenciades. Només he volgut representar amb X i Y tot allò que no canvia durant la transformació de l'àcid en la seva sal, sense considerar la disposició dels àtoms en les molècules àcides.

Abans de discutir les diferents reaccions, recordo als meus alum-

nes que totes les fórmules que utilitzo es refereixen als mateixos volums gasosos, ja que la teoria d'Avogadro i d'Ampère em serveix de fil conductor per a l'estudi de les reaccions químiques.

Dit això, passo a resumir-te el que presento en aquesta lliçó sobre el comportament dels radicals monoatòmics i diatòmics. Per facilitar la comparació sempre escric la reacció d'una molècula amb un radical monoatòmic al costat de la reacció de la mateixa molècula amb un radical diatòmic.

COMBINACIÓ DIRECTA					
<i>dels radicals metàl·lics monoatòmics amb els halògens</i>			<i>dels radicals metàl·lics diatòmics amb els halògens</i>		
${}^1\text{H}_2$	+ $\text{Cl}_2 =$	2HCl	Hg	+ $\text{Cl}_2 =$	HgCl_2
1 molècula d'hidrogen	1 molècula de clor	2 molècules d'àcid clorhídric	1 molècula de mercuri	1 molècula de clor	1 molècula de deutoclorur de mercuri
K_2	+ $\text{Cl}_2 =$	2KCl	Zn	+ $\text{Cl}_2 =$	ZnCl_2
1 molècula de potassi	1 molècula de clor	2 molècules de clorur de potassi	1 molècula de zinc	1 molècula de clor	1 molècula de clorur de zinc
${}^2(\text{CH}_3)_2$	+ $\text{Cl}_2 =$	$2\text{CH}_3\text{Cl}$	C_2H_4	+ $\text{Cl}_2 =$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$
1 molècula de metil	1 molècula de clor	2 molècules de clorur de metil	1 molècula d'etilè	1 molècula de clor	1 molècula de clorur d'etilè
$(\text{R}^{\text{I}}_{\text{m}})_2$	+ $\text{Cl}_2 =$	$2\text{R}^{\text{I}}_{\text{m}}\text{Cl}$	$\text{R}^{\text{II}}_{\text{m}}$	+ $\text{Cl}_2 =$	$\text{R}^{\text{II}}_{\text{m}}\text{Cl}_2$
Combinació directa aparent, en realitat doble reacció molecular, en la qual de dues molècules diferents se'n formen dues d'iguals.			Combinació directa real, o sigui, unió de dues molècules diferents en una de sola.		

- 1) La combinació directa de l'hidrogen amb el clor s'expressa $H + Cl = HCl$.
En les equacions que jo utilitzo sempre faig servir les molècules.
- 2) Aquesta combinació directa sembla que en la pràctica es produeix difícilment; el clor fa una acció sobre l'hidrogen del radical; s'ha indicat per la comparació amb l'etilè.

De tot el que ha estat dit anteriorment es pot deduir que una molècula sencera de clor o de qualsevol altre halogen actua sempre sobre una molècula sencera del radical metàl·lic; si aquest darrer és monoatòmic, es formen dues molècules; si és diatòmic, es forma una única molècula.

D'aquesta taula (p. 134) es pot deduir que dues molècules d'àcid clorhídric o de qualsevol altre monoclòrur anàleg reaccionen sempre amb una única molècula de radical metàl·lic; si aquest és monoatòmic, es formen dues molècules de monoclòrur i, si és diatòmic, se'n forma només una. Aquesta diferència rau en el fet que la molècula d'un radical monoatòmic és divisible en dues parts, mentre que els radicals diatòmics no són divisibles. En aquest cas, els residus de dues molècules de monoclòrur o de monoiodur s'uneixen en una única molècula.

Els radicals diatòmics tenen un comportament similar enfront dels àcids que contenen un àtom d'un radical metàl·lic monoatòmic (H, Ag i K); les restes de dues molècules àcides o salines s'uneixen en una única molècula, com es pot veure en la taula de la pàgina 135.

Aquests exemples són suficients per a demostrar que els compostos que contenen un radical monoatòmic metàl·lic es comporten com els monoclòrurs; dues molècules d'aquests actuen sobre una molècula de radical metàl·lic. Si el radical és monoatòmic, formen dues molècules noves, i només una si el radical és diatòmic. Aquesta capacitat dels radicals metàl·lics diatòmics d'unir-se amb les restes X de

SUBSTITUCIÓ EN CLORURS, BROMURS I IODURS									
<i>d'un radical monoatòmic per un altre</i>					<i>d'un radical diatòmic per un de monoatòmic</i>				
K_2	+	HCl	=	HCl	+	Zn	=	HCl	$\left\{ \begin{array}{l} Cl \\ + Zn \\ Cl \end{array} \right.$
1 molècula de potassi		2 molècules d'àcid clorhídric		1 molècula d'hidrogen		1 molècula de zinc		2 molècules d'àcid clorhídric	1 molècula de clorur de zinc
H_2	+	AgCl	=	AgCl	+	Zn	=	AgCl	$\left\{ \begin{array}{l} Cl \\ + Zn \\ Cl \end{array} \right.$
1 molècula d'hidrogen		2 molècules de clorur de plata		1 molècula de plata		1 molècula de zinc		2 molècules de clorur de plata	1 molècula de clorur de zinc
Ag_2	+	HI	=	HI	+	Hg	=	HI	$\left\{ \begin{array}{l} I \\ + Hg \\ I \end{array} \right.$
1 molècula de plata		2 molècules d'àcid iodhídric		1 molècula d'hidrogen		1 molècula de mercuri		2 molècules d'àcid iodhídric	1 molècula de iode mercuri
$(R^I_{ma})_2$	+	$R^I_{mb}Cl$	=	$(R^I_{mb})_2$	+	R^{II}_m	=	R^I_mCl	$\left\{ \begin{array}{l} Cl \\ + R^{II}_m \\ Cl \end{array} \right.$
Substitució sense canvi en el nombre de les molècules.									
Substitució amb canvi en el nombre de les molècules; amb 3 se'n formen 2.									

SUBSTITUCIÓ EN ELS ÀCIDS HX I EN GENERAL EN LES SALS $R^I_m X$				
<i>d'un radical metàl·lic monoatòmic R^I_{mb} per un altre R^I_{mb}</i>		<i>d'un radical diatòmic R^{II}_m per un de monoatòmic R^I_m</i>		
K_2 1 molècula de potassi	HNO_3 2 molècules d'àcid nítric	$=$ HNO_3 2 molècules d'àcid nítric	H_2 1 molècula d'hidrogen	$\begin{matrix} NO_3 \\ NO_3 \end{matrix}$ 1 molècula de nitrat de zinc
Na_2 1 molècula de sodi	$HC_2H_3O_2$ 2 molècules d'àcid acètic hidratat	$=$ $HC_2H_3O_2$ 2 molècules d'àcid acètic hidratat	H_2 1 molècula d'hidrogen	$\begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ C_2H_3O_2 \end{matrix}$ 1 molècula d'acetat de zinc
$(R^I_{mb})_2$	$R^I_{mb}X$ $R^I_{mb}X$	$=$ $R^I_{mb}X$ $R^I_{mb}X$	$(R^I_{mb})_2$	$\begin{matrix} X \\ + R^{II}_m \end{matrix}$ $\begin{matrix} X \\ + R^I_m \end{matrix}$

dues molècules R_m^1X per a formar una única molècula es posa encara més en evidència quan es compara la doble reacció o la substitució variable dels clorurs dels radicals monoatòmics i diatòmics amb els compostos R_m^1X .

En la taula següent, faig una relació d'alguns exemples d'aquestes descomposicions dobles.

De totes les reaccions exposades en aquesta taula es desprèn la mateixa conclusió: cada grup unit a un àtom d'hidrogen o a un radical equivalent $= (X)$ substitueix un àtom de clor o pot ser substituït per aquest. Quan un radical no fraccionable que forma una molècula amb dos àtoms de clor canvia el clor per X en una reacció doble, formarà una sola molècula amb $2X$.

El fet que l'etilè formi el clorur d'etilè amb dos àtoms de clor, i que la molècula d'acetat d'etilè contingui dues vegades el grup $C_2H_3O_2$, es dedueix de les densitats gasoses d'aquests cossos. A partir de la densitat gasosa i de les calors específiques, també s'ha demostrat que la molècula de sublimat i la del clorur d'etilè contenen dos àtoms de clor. Per tant, les sals mercuriques estan constituïdes de la mateixa manera que les de l'etilè, mentre que les sals de potassi, de sodi i de plata corresponen a les d'etil.

Després d'haver demostrat suficientment, en la meua opinió, que els clorurs primers o simples de ferro, manganès, zinc, magnesi, calci, bari, etc. tenen la mateixa composició que el sublimat i la fórmula MCl_2 , no pot existir cap dubte que totes les sals que es puguin obtenir a partir d'aquests clorurs i d'un àcid monobàsic o les seves sals, són iguals a les de l'etilè, propilè, etc. Aquestes conclusions importants es poden resumir de la manera següent:

1. Entre les sals dels radicals àcids monobàsics només les de l'hidrogen, el potassi, el sodi, el liti, la plata i les sals mercurioses i cupro-

SUBSTITUCIONS MÚTUES DELS COMPOSTOS D'UN RADICAL MONOATÒMIC $R^I X$		
amb els clorurs dels radicals metàl·lics monoatòmics $R^I_m Cl$		amb els clorurs dels radicals metàl·lics diatòmics $R^{II}_m Cl_2 = R^{II}_m \left \begin{smallmatrix} Cl \\ Cl \end{smallmatrix} \right $
$KCl + HNO_3 = HCl + KNO_3$	$Hg \left \begin{smallmatrix} Cl \\ Cl \end{smallmatrix} \right + HNO_3 = HCl + NO_3$	$Hg \left \begin{smallmatrix} Cl \\ Cl \end{smallmatrix} \right + HNO_3 = HCl + NO_3$
1 molècula de clorur de potassi	1 molècula d'acid nítric hidratat	1 molècula de deutoclorur de mercuri
	1 molècula d'acid clorhídric	2 molècules d'acid clorhídric
$KCl + AgC_2H_3O_2 = AgCl + KC_2H_3O_2$	$Hg \left \begin{smallmatrix} Cl \\ Cl \end{smallmatrix} \right + AgC_2H_3O_2 = AgCl + C_2H_3O_2$	$Hg \left \begin{smallmatrix} Cl \\ Cl \end{smallmatrix} \right + AgC_2H_3O_2 = AgCl + C_2H_3O_2$
1 molècula de clorur de potassi	1 molècula d'acetat de plata	1 molècula de deutoclorur de mercuri
	1 molècula d'acetat de plata	2 molècules d'acetat de plata
$C_2H_5Cl + AgC_2H_3O_2 = AgCl + C_2H_5C_2H_3O_2$	$C_2H_4 \left \begin{smallmatrix} Cl \\ Cl \end{smallmatrix} \right + AgC_2H_3O_2 = AgCl + CH \left \begin{smallmatrix} C_2H_3O_2 \\ C_2H_3O_2 \end{smallmatrix} \right $	$C_2H_4 \left \begin{smallmatrix} Cl \\ Cl \end{smallmatrix} \right + AgC_2H_3O_2 = AgCl + CH \left \begin{smallmatrix} C_2H_3O_2 \\ C_2H_3O_2 \end{smallmatrix} \right $
1 molècula de clorur d'etil	1 molècula d'acetat de plata	1 molècula de clorur d'etilè
	1 molècula d'acetat de plata	2 molècules d'acetat de plata
$R^I_{nu} Cl + R^I_{mp} X = R^I_{nd} Cl + R^I_{nu} X$	$R^{II}_m \left \begin{smallmatrix} Cl \\ Cl \end{smallmatrix} \right + R^I_m X = R^I_m Cl + R^I_m X$	$R^{II}_m \left \begin{smallmatrix} Cl \\ Cl \end{smallmatrix} \right + R^I_m X = R^I_m Cl + R^I_m X$

ses són semblants a les del metil i l'etil, és a dir, als compostos dels alcohols amb un radical monoatòmic. D'altra banda, totes les altres sals, que provenen dels anomenats *protòxids*, són equivalents a les de l'etilè i el propilè, és a dir, als èters compostos dels alcohols amb radicals diatòmics.

2. Una única molècula dels primers no és suficient per a formar una molècula d'àcid anhidre i d'òxid metàl·lic, sinó que en són necessàries dues. Tot i això, una sola molècula dels darrers conté els components d'una molècula d'àcid lliure anhidre i de protòxid, com ho representen clarament les equacions següents:

$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	=	$\left. \begin{matrix} \text{Ag} \\ \text{Ag} \end{matrix} \right\} \text{O}$	+	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	$\text{Hg} \left\{ \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \end{matrix} \right.$	=	HgO	+	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$
2 molècules d'acetat de plata		1 molècula d'òxid de plata		1 molècula d'àcid acè- tic anhidre	1 molècula d'acetat de mercuri		1 molècula d'òxid de mercuri		1 molècula d'àcid acè- tic anhidre
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	=	$\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{O}$	+	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	$\text{C}_2\text{H}_6 \left\{ \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \end{matrix} \right.$	=	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	+	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$
2 molècules d'acetat d'etil		1 molècula d'òxid d'etil		1 molècula d'àcid acè- tic anhidre	1 molècula d'acetat d'etilè		1 molècula d'òxid d'etilè		1 molècula d'àcid acè- tic anhidre
$\text{R}_m^{\text{I}}\text{X}$ $\text{R}_m^{\text{I}}\text{X}$	=	$\left. \begin{matrix} \text{R}_m^{\text{I}} \\ \text{R}_m^{\text{I}} \end{matrix} \right\} \text{O}$	+	$(2\text{X}-\text{O})$	$\text{R}_m^{\text{II}} \left\{ \begin{matrix} \text{X} \\ \text{X} \end{matrix} \right.$	=	$\text{R}_m^{\text{II}}\text{O}$	+	$(2\text{X}-\text{O})$

Com que les sals mercuriques i de zinc són similars a les de l'etilè, és probable que existeixin sals d'aquesta espècie que continguin els residus de dos àcids monobàsics diferents. A continuació, presento les reaccions amb les quals podrien obtenir aquestes sals:

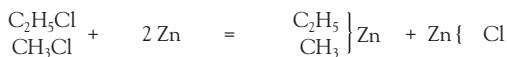
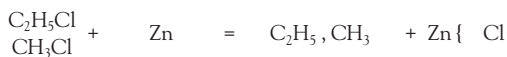
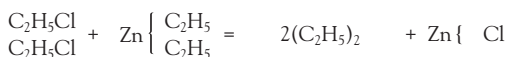
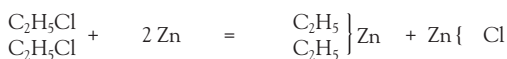
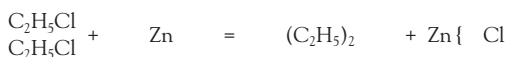
$\text{Hg} \begin{Bmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{Bmatrix}$	+	$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	=	AgCl AgCl	+	$\text{Hg} \begin{Bmatrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \end{Bmatrix}$
1 molècula de deutoclorur de mercuri		2 molècules d'acetat de plata		2 molècules de clorur de plata		1 molècula d'acetat de mercuri
$\text{Hg} \begin{Bmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{Bmatrix}$	+	$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ $\text{AgC}_7\text{H}_5\text{O}_2$	=	AgCl AgCl	+	$\text{Hg} \begin{Bmatrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2 \end{Bmatrix}$
1 molècula de deutoclorur de mercuri		1 molècula d'acetat de plata i de benzoat de plata		2 molècules de clorur de plata		1 molècula de benzoat de mercuri
$\text{C}_2\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{Bmatrix}$	+	$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ $\text{AgC}_7\text{H}_5\text{O}_2$	=	AgCl AgCl	+	$\text{C}_2\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2 \end{Bmatrix}$
1 molècula de clorur d'etilè		1 molècula d'acetat de plata i de benzoat de plata		2 molècules de clorur de plata		1 molècula de benzoacetat d'etilè

Així com els acetats es poden sintetitzar a partir de l'àcid acètic anhidre i l'òxid d'un radical metàl·lic diatòmic, es podria sintetitzar el benzoacetat mitjançant l'àcid benzoacètic anhidre, com indico amb les equacions següents:



Després de demostrar anteriorment que el zinc és un radical diatòmic i que, per tant, cal doblar el seu pes atòmic, m'entretinc a estudiar la síntesi i les reaccions de l'etilzinc i el metilzinc, etc. Et mostraré amb equacions com considero aquestes reaccions.

Les densitats gasoses demostren que les fórmules següents, que corresponen a volums iguals, són correctes: C_2H_5Cl (clorur d'etil), C_2H_5I (iodur d'etil), C_2H_5, C_2H_5 (etilè lliure), (C_2H_5, CH_3) (metil-etil), $Zn(C_2H_5)_2 = Zn(C_2H_5/C_2H_5)$ (etilzinc).



Que jo sàpiga, ningú no ha demostrat fins ara l'existència dels compostos que apareixen a la darrera equació. Tot i això, a partir de la densitat gasosa de l'etilzinc i la calor específica del zinc, s'ha demostrat que la molècula de l'etilzinc conté un únic àtom de zinc combinat amb dos etils, és a dir, amb una molècula sencera d'etil lliure. Per això, no es pot dubtar que en el futur se sintetitzaran compostos als quals un àtom de zinc estarà unit a dos radicals monoatòmics diferents. També es pot predir que els radicals diatòmics etilè i propilè formaran compostos amb l'àtom de zinc.

Més endavant, t'informaré sobre alguns experiments encaminats a demostrar l'existència d'aquests compostos.

Després d'haver tractat les reaccions dels compostos que contenen radicals monoatòmics i diatòmics amb els radicals monobàsics,

investigo el seu comportament enfront dels compostos que contenen dos àtoms d'hidrogen en cada molècula, que són els anomenats *àcids dibàsics*, als quals he donat la fórmula general H_2Y .

Per a poder predir aquestes reaccions, és suficient tenir en compte els punts següents:

1. Els dos àtoms d'hidrogen estan units en una única molècula per la força de tots els altres components, que resumeixo en Y; per tant, allò que és equivalent a H_2 ha d'unir-se a Y i donar una única molècula.

2. El que està unit a H_2 equival a dos àtoms de clor, Cl_2 ; per això, H_2Y equival en les reaccions dobles a una única molècula de biclorur ($= R^I_m Cl_2$) o a dues de monoclorur. Allò que està unit a dos àtoms de clor, tant si es troba en una molècula o en dues, es combina amb Y, i el H_2 sempre forma amb el Cl_2 dues molècules d'àcid clorhídric.

Els exemples següents sobre reaccions de doble descomposició il·lustren el que acabo de dir:

DOBLE DESCOMPOSICIÓ DE L'ÀCID SULFÚRIC HIDRATAT H_2SO_4											
amb els monoclorurs R^I_mCl			amb els biclorurs $R^{II}_mCl_2$								
NaCl NaCl	+	H_2SO_4	=	$\frac{HCl}{HCl}$	+ Na_2SO_4	$Hg\left\{\begin{array}{c} Cl \\ Cl \end{array}\right.$	+	H_2SO_4	=	$\frac{HCl}{HCl}$	+ $HgSO_4$
NaCl NaCl	+	Ag_2SO_4	=	$\frac{AgCl}{AgCl}$	+ Na_2SO_4	$Hg\left\{\begin{array}{c} Cl \\ Cl \end{array}\right.$	+	Ag_2SO_4	=	$\frac{AgCl}{AgCl}$	+ $HgSO_4$
C_2H_3Cl C_2H_3Cl	+	$AgSO_4$	=	$\frac{AgCl}{AgCl}$	+ $(C_2H_3)_2SO_4$	$C_2H_4\left\{\begin{array}{c} Cl \\ Cl \end{array}\right.$	+	$AgSO_4$	=	$\frac{AgCl}{AgCl}$	+ $C_2H_4SO_4$

Arribat a aquest punt, comparo les fórmules d'oxisals que he proposat amb les de Berzelius i Gerhardt, i n'explico les semblances i diferències. En resum, són les següents:

1. Totes les fórmules d'oxisals de radicals metàl·lics diatòmics proposades per Berzelius coincideixen amb les meves, ja siguin àcids monobàsics o dibàsics; totes contenen en cada molècula els elements d'una molècula sencera d'òxid i una molècula sencera d'àcid anhidre.

2. Les fórmules que Berzelius va proposar per als sulfats i les sals anàlogues també coincideixen amb les meves si s'hi introdueix la modificació proposada per Regnault, i es considera que la quantitat de metall en la molècula dels sulfats de potassi, plata, mercuriós i cuprós correspon a dos àtoms de metall, mentre que en la molècula dels sulfats mercuríic, cúpric, de plom, de zinc, de calci i de bari correspon a un àtom.

3. Les meves fórmules per a les oxisals de potassi, sodi, plata, hidrogen, etil i tots els seus radicals anàlegs amb un àcid monobàsic són iguals a la meitat de les proposades per Berzelius i modificades per Regnault, és a dir, cada molècula d'oxisal conté els components de mitja molècula d'àcid anhidre i de mitja d'òxid metàl·lic.

4. Les fórmules de Gerhardt coincideixen amb les meves per a les sals de potassi, sodi, plata, hidrogen, metil i de tots els altres radicals monoatòmics, però no amb les de plom, zinc, calci, bari i els altres protòxids metàl·lics. Així, Gerhardt considerava que aquests últims metalls eren anàlegs a l'hidrogen, i he demostrat que això és un error.

En les lliçons següents em refereixo a la composició dels òxids de radicals monoatòmics i diatòmics; a continuació, tracto les altres classes de radicals poliatòmics, i en comparo els seus clorurs i òxids. Finalment, explico la composició dels seus àcids i les seves sals, i apporto noves proves del que he demostrat fins ara.

Però d'això ja te'n parlaré en una altra carta.

Gènova, 12 de març del 1858

7

LLEGIM PLEGATS EL *SUNTO*

INTRODUCCIÓ

Cannizzaro fa una opció personal per la teoria atòmica química perquè, al seu entendre, proporciona a la química la dimensió teòrica (filosòfica) que requereix qualsevol ciència. Malgrat que no tots els químics pensin igual que ell, fa d'aquesta teoria l'eix vertebrador de la seva docència i mostra les evidències experimentals que reben explicació raonada gràcies a ella. Considera que si aquesta teoria estava ben fonamentada era perquè els progressos de les ciències havien confirmat la hipòtesi d'Avogadro, d'Ampère i de Dumas referent a les propietats similars de les substàncies en estat gasós. Com demostrarà clarament, aquesta confirmació condueix a diferenciar els àtoms de les molècules; a partir d'aquesta, s'ordenen les fórmules de totes les substàncies, es mostren noves regularitats i es plantegen preguntes i problemes que són nous reptes.

Per això, emprèn la tasca de presentar als seus alumnes del curs de química general, ordenadament, les evidències que permeten pensar els canvis químics en termes d'àtoms i de molècules. Ara bé, sigui per la necessitat de fer una publicació científica que justifiqui el seu nomenament a una càtedra cobejada o per la seva percepció d'haver aconseguit posar llum allà on d'altres discutien i dubtaven, escriu el *Sunto* no només com a resum de les classes, sinó com una proposta nova, reeixida, adreçada a la comunitat científica i publicada en la millor revista científica d'Itàlia.

Així, el *Sunto* és un relat a una audiència que no són els seus alumnes, sinó els seus col·legues professors, als quals convida a contemplar com ho fa ell l'embolic de fórmules que s'estaven utilitzant en aquell moment, deixant de banda determinades maneres de pensar que resulten estèrils i destacant sense prejudicis l'enfilall de proves i arguments que es reforcen mútuament. Els suposa l'actitud d'un deixeble que es deixa seduir per la simplicitat d'una bona explicació científica. I, efectivament, els professors del seu entorn van saber apreciar l'enorme avantatge de disposar d'una llista única de masses atòmiques i, arribat el moment, contribuïren a donar-la a conèixer. Segons una anècdota que ha fet fortuna, a la fi del Congrés de Karlsruhe, el seu col·lega Angelo Pavesi va distribuir còpies del *Sunto* i ha quedat notícia de l'impacte que va fer en alguns dels congressistes, com ara en Mendeléiev i Meyer. Es diu que aquest darrer va llegir el document en el viatge de tornada i que ho recordava dient que li va semblar que li queia una bena dels ulls, que els dubtes s'havien esvanit i que el va envair la certesa que el problema de les fórmules havia acabat.

El text està estructurat en vuit lliçons, al llarg de les quals es van mostrant evidències experimentals amb les quals se superen els obstacles que dificulten l'acceptació de l'atomisme químic com a fonament teòric a tota la química, superant diferències entre la química

orgànica i la química inorgànica que semblaven insalvables. Anirem seguint el relat tal com es presenta, procurant aclarir els aspectes que poden dificultar-ne la lectura.

LA PRIMERA LLIÇÓ

Comença el *Compendi d'un curs de filosofia química* manifestant l'adhesió a la hipòtesi d'Avogadro i d'Ampère: volums iguals dels gasos, siguin simples o compostos, contenen el mateix nombre de molècules. Dedicar la primera lliçó a mostrar l'origen d'aquesta hipòtesi i els fets que la confirmen. No diu com ho fa, però podem suposar que és a partir de l'article d'Avogadro que surt al pas de la llei de Gay-Lussac i la interpreta a partir de la hipòtesi física que els gasos estan formats per molècules. La llei dels volums de combinació dels gasos de Gay-Lussac, enunciada l'any 1809, es refereix al comportament químic dels gasos i ens diu que aquests es combinen en proporcions molt simples de volums. És a dir, la relació entre els volums de gasos que intervenen en una reacció (reactius i productes) és de nombres sencers senzills. La màgia dels nombres senzills ens acompanyarà en tot el camí de construcció de l'atomisme químic, com veurem.

Intuïtivament, tot i sabent d'antuvi que aquests volums iguals no tenen la mateixa massa, se suposa que el que els fa iguals (des del punt de vista físic) és el nombre d'entitats (siguin aquestes partícules, molècules o àtoms): «n'hi ha el mateix nombre si ocupen el mateix volum». La clau està a determinar com són aquestes molècules (en el sentit genèric de partícules, en aquell moment), a partir de les interaccions químiques entre elles que mostren la regularitat que ens indica la llei. Per exemple, l'hidrogen i l'oxigen interaccionen i formen aigua, segons les proporcions de volum següents:

1 volum d'oxigen interacciona amb 2 volums d'hidrogen i forma 2 volums d'aigua gas.

Avogadro explica la relació 1:2:2 i atorga a l'aigua la fórmula H_2O perquè hem de comptar amb el doble d'entitats físiques *hidrogen* que d'entitats físiques *oxigen* que estaran en l'únic producte de la reacció, les entitats físiques *aigua*. Però, com que el nombre de partícules finals *aigua* ha de ser el mateix que el de partícules d'hidrogen que hi havia inicialment, que és el doble que les d'oxigen, fa intervenir la matemàtica: les partícules-molècula de l'oxigen s'han de dividir quan reaccionen; no són àtoms, sinó que estan formades per un nombre parell d'àtoms, que es pot considerar 2 per simplificar. Avogadro aplica aquesta afirmació a totes les substàncies simples que són gasos, i aporta evidències que aquesta és una interpretació adequada de la llei de Gay-Lussac.

La idea principal que vol transmetre Cannizzaro és que no és el mateix un àtom que una molècula i que, per tant, els mètodes que permeten conèixer la massa dels àtoms són diferents dels mètodes que permeten conèixer la massa de les molècules. I que no s'ha de pensar que totes les substàncies simples en estat gasós estan formades per molècules amb un sol àtom o que totes han de tenir molècules formades pel mateix nombre d'àtoms.

LA SEGONA LLIÇÓ

En aquesta lliçó s'expliquen aquestes darreres afirmacions, que no eren acceptades per tothom però que són la base del seu raonament. Per què no va ser acceptada la hipòtesi d'Avogadro i d'Ampère? Cannizzaro presenta i analitza diverses errades que s'han fet en la in-

interpretació dels fets químics. La primera que s'esmenta és que s'han investigat les relacions quantitatives entre substàncies que reaccionen sense tenir en compte quin és el seu volum en l'estat gasós. Berzelius havia estat l'impulsor més important de la teoria atòmica a partir de les lleis estequiomètriques de Richter (masses equivalents) i de Proust (proporcions fixes). La simplificació que introduïa la hipòtesi atòmica aplicada ara als volums va ser aplaudida pels químics: permetia passar d'una notació segons percentatges (l'aigua té un 12 % d'hidrogen i un 88 % d'oxigen) a una notació de nombres sencers: 2 a 1.

Les llistes de masses atòmiques o equivalents que s'anaven determinant es podien utilitzar per a mostrar la composició atòmica de les substàncies, imaginar la seva estructura i relacionar-la amb les propietats. Berzelius es va comprometre a fons amb aquesta recerca, però, com a fill del seu temps, va seguir compartint la representació dualística que feia Lavoisier i que quedava reflectida en la manera d'anomenar les substàncies que ell va proposar (sulfat de coure, òxid de ferro...). Com que l'electròlisi era ja un mètode habitual de descomposició de les substàncies compostes a la recerca de noves substàncies simples, Berzelius va atribuir als elements un caràcter elèctric, positiu o negatiu segons el pol del circuit en el qual es dipositava com a substància simple. I va atribuir la unió entre els elements en les substàncies i la interacció química a aquesta polaritat diferent.

Aquesta representació dualística dificulta que Berzelius interpreti de la mateixa manera que Avogadro la relació de volums; perquè per a ell no té sentit la submolecularitat, és a dir, que hi hagi molècules formades per dos àtoms iguals. Com fa notar Cannizzaro en aquesta segona lliçó, Berzelius considerava que un mateix volum de les substàncies simples en l'estat gasós conté el mateix nombre d'àtoms, que,

sense modificar-se, s'uneixen per a donar compostos. Per això, suposa que la relació de volum entre l'hidrogen (2) i l'oxigen (1) per a formar aigua mostra que les molècules d'aigua són H_2O . Segons això, si bé H està representat per 1V i O també, H_2O està representat per 2V.

Per a entendre bé l'explicació atòmica de Berzelius hem de valorar la importància de la llei de Gay-Lussac interpretada com ho varen fer Avogadro i Ampère. Aquesta llei permet identificar masses de reacció que són unitats de massa química. En efecte, mesurant la densitat dels gasos, tenim una escala de masses moleculars, que s'han de fer compatibles amb les masses de reacció calculades en la reacció química i considerades unitàries a partir d'altres raonaments. El més sorprenent és que acaben coincidint, com demostrarà Cannizzaro.

Però les densitats de les substàncies simples suggereixen fórmules molt diverses (Hg , S_4 , O_3 ...) que desconcertaven els químics, i Berzelius va acabar aplicant la seva manera de veure només als gasos permanents, no als líquids. Berzelius no va acceptar que els àtoms compostos es trobaven a la mateixa distància uns dels altres (és a dir, no va acceptar la hipòtesi que en volums iguals hi ha el mateix nombre de partícules) i va acceptar que la massa unitària dels compostos podia ser representada per diversos volums del seu vapor (1, 2 o 4). Les fórmules dels compostos que s'obtenien d'aquesta manera eren difícilment comparables entre si.

LA TERCERA LLIÇÓ

En aquesta lliçó es dona suport a la hipòtesi d'Avogadro amb arguments físics que en aquell moment ja eren nombrosos. La teoria cineticomolecular (TCM) ja és acceptada per molts físics i les evidències que la sustenten són nombroses. Els físics havien demostrat que

es complia la hipòtesi que en volums iguals hi ha el mateix nombre de partícules a partir de mesures termodinàmiques i Cannizzaro aprofita totes les evidències experimentals, tant si procedeixen de la física com de la química. No tots els químics hi estaven d'acord.

LA QUARTA LLIÇÓ

En la quarta lliçó Cannizzaro situa els seus alumnes en el debat existent respecte de les teories químiques. Ampère i Dumas utilitzaven dades de densitat dels gasos però no de manera vinculant. Berzelius interpretava les dades de les anàlisis a partir de regles i mètodes heurístics que permetessin obtenir fórmules racionals que mostressin l'estructura interna, dual, de les substàncies, però ho feia a partir d'una massa molecular que li anava millor per a fer-ho. Laurent i Gerhardt van posar ordre en el desgavell de fórmules amb la finalitat de poder-les classificar, i ho van fer imposant masses moleculars que corresponien a dos volums de gas (el volum que ocupa la molècula d'aigua, H_2O). Cannizzaro mostra als seus alumnes que, un cop ordenades les substàncies orgàniques i posats d'acord els mètodes de la química inorgànica i els de la química orgànica, s'havia avançat en el coneixement de l'estructura interna de les substàncies. Però els diu que, en realitat, només calia haver acceptat la hipòtesi d'Avogadro i d'Ampère. Gerhardt encara no l'aplica amb prou rigor, perquè considerava que totes les molècules de les substàncies simples en estat gasós estan formades per dos àtoms i que no sempre es complia la hipòtesi que en volums iguals hi ha el mateix nombre de partícules. Degut a això, va fer l'error de considerar que els compostos dels metalls eren com els de l'hidrogen.

LA CINQUENA LLIÇÓ

En la cinquena lliçó posa en pràctica allò que ha anat anunciant i calcula les masses atòmiques i moleculars a partir de l'acceptació de la hipòtesi d'Avogadro i, en fer-ho, enuncia la llei dels àtoms.

Com que els pesos moleculars són proporcionals a les densitats, cal comparar-les totes amb la d'un gas que es consideri la unitat. Resulta fer-ho en relació amb l'aire, com era habitual, i ho fa assignant el valor 2 a la densitat de l'hidrogen gas que es pren com a referència. Com que la densitat de l'aire és 14,438 vegades més gran que la de l'hidrogen, si la referència és $H = 2$, cal multiplicar les densitats dels gasos per 28,87 i s'obtenen així, directament, les masses moleculars relatives, totes referides al mateix volum. Com es veu en la primera taula, una mateixa substància pot tenir diferents masses moleculars en els diferents estats al·lotròpics.

A continuació, calcula les masses moleculars de substàncies simples i compostes. Aplica els resultats de les anàlisis elementals als compostos, obté les quantitats d'element en una molècula i mostra els resultats en la segona taula. Cannizzaro vol que els alumnes ho recordin i per això: «aplico un truc molt senzill [...] aprecio molt aquest mitjà pedagògic [...] em permeto recomanar-lo a tots aquells que, com jo, han d'ensenyar química a persones joves no acostumades a les comparacions numèriques». El truc consisteix a fer-los veure que, com que les masses dels àtoms són relatives, totes es transformen en concretes si es pogués donar una massa determinada a una d'aquestes (a l'àtom d'hidrogen) i expressarien els pesos absoluts dels àtoms i de les molècules. Però de seguida afegeix que és impossible conèixer el valor concret d'aquesta unitat. Les quantitats d'un mateix element en tots els seus compostos (en un mateix volum de tots

ells) és múltiple d'una mateixa quantitat, a la qual es «pot donar amb tot el dret el nom *àtom*».

En la tercera taula mostra com es pot calcular el pes de l'àtom de carboni, malgrat que aquest element no és un gas. Les fórmules dels compostos es podrien escriure en funció dels volums dels elements, però desestima aquesta opció per raons que explica clarament. En finalitzar aquesta lliçó considera que ha presentat la base de la teoria atòmica.

LA SISENA LLIÇÓ

En la sisena lliçó investiga la composició dels clorurs, bromurs i iodurs. Ho fa de manera fàcil i clara en el cas que els compostos siguin volàtils i de densitat coneguda, i els mostra en la sisena taula. Però si s'ha de determinar el pes atòmic d'un element que forma compostos dels quals no es pot determinar la densitat gasosa, recorre a un altre mètode: l'aplicació de la llei de Dulong i Petit, segons la qual la calor necessària per a elevar 1° depèn del nombre d'àtoms. Per això, si multiplica la calor específica de la substància simple (que correspon a 1 g) per la seva massa atòmica, obté sempre aproximadament una mateixa quantitat, al voltant de 6,6, com mostra en la setena i vuitena taules. D'aquesta manera, s'adona si les masses atòmiques són encertades o no ho són, i pot afirmar que la massa atòmica del mercuri és 200 i no 100, com s'afirmava.

Descarta, de nou, utilitzar fórmules volumètriques per als halurs, que mostra en la tretzena taula, i continua aplicant la «calor absorbida pels àtoms i les molècules» al càlcul de les fórmules dels clorurs de coure i a la comprovació de les fórmules de diversos halurs de metalls que es comporten com l'hidrogen (de valència 1, diríem ara)

i, a continuació, al càlcul dels clorurs de mercuri i d'altres en els quals les proporcions són variables. I explica amb més detall quin fou l'error de Gerhardt en assignar «atomicitat» 1 a tots els metalls, en les taules de la novena a la quinzena. Cal llegir amb atenció el que Cannizzaro va explicant, per a veure com es van configurant els conceptes de valència o atomicitat. I també la distinció clara que fa entre àtoms i equivalents en acabar la lliçó.

LA SETENA LLIÇÓ I LA VUITENA LLIÇÓ

En aquestes lliçons Cannizzaro aplica el que ha anat explicant a substàncies orgàniques i als compostos organometàl·lics, i mostra com es manté la coherència en escriure equacions per als processos químics, comparant les fórmules amb les d'altres químics (Berzelius i Gerhardt) i mostrant com es poden superar les divergències.

A TALL DE CONCLUSIÓ

L'àtom que ens presenta Cannizzaro és un *paquet de massa* d'un material elemental que es manté al llarg dels canvis químics i que pot ser detectat amb els instruments de mesura adequats, segons les regles del canvi químic que s'havien anat establint a poc a poc. Aquest àtom forma part d'estructures diverses que poden arribar a ser molt complexes, segons quines siguin les característiques que es van atribuir a partir de la interpretació dels canvis químics, contemplats com un gran sistema que adquireix sentit a partir d'aquests àtoms tot just intuïts.

Cannizzaro va fer de mestre en escriure el *Sunto*. La seva aportació va clarificar un panorama que estava enterbolit per protagonismes i

prejudicis, i va donar resultats molt interessants a partir d'aquell moment. La llista unificada de masses atòmiques que va fer possible, que es diferenciaven clarament de les masses equivalents però s'hi relacionaven gràcies al concepte de valència o atomicitat, va permetre la classificació dels elements, un mapa extraordinari dels sistemes químics. Tot i això, i per a fer-nos càrrec de les dificultats que comporta la visió atòmica de la matèria, el concepte d'àtom no es va acceptar del tot fins uns cinquanta anys més tard, ja entrat el segle xx.

8

IMPACTE DEL *SUNTO DI UN CORSO* *DI FILOSOFIA CHIMICA* EN L'ENSENYAMENT ACTUAL DE LA QUÍMICA

El *Sunto di un corso di filosofia chimica* és un document que ja pertany a la història de la química. En aquest capítol defensem que pot ser d'interès, també, per a la didàctica de la química i, en general, per al professorat de química actual. S'ha parlat molt de la relació entre la història de les disciplines i el seu ensenyament, i s'ha considerat, en general, que conèixer la història de les ciències ajuda a aprendre-les. Però això no és tan evident, cal pensar-hi una mica. Ho farem ara, tot contrastant les finalitats de la didàctica (com a ciència que s'ocupa de l'ensenyament i l'aprenentatge) amb les de la història, per tal d'identificar el que comparteixen i la zona de confluència que fa que s'enriqueixin mútuament.

RELACIONS (FONAMENTADES?) ENTRE LA HISTÒRIA I LA DIDÀCTICA DE LA CIÈNCIA

La didàctica s'ocupa de com es fa la reconstrucció del coneixement científic en totes les seves dimensions (mètodes, conceptes, models, llenguatges, finalitats, valors...), per tal de fer-lo entenedor als estudiants, en les classes i en els llibres de text. S'interessa per com s'escullen i es dissenyen els experiments que el fonamenten, els instruments que permeten obtenir dades, les idees generals (teòriques) que possibiliten relacionar els fenòmens i donar sentit a les actuacions experimentals i com es construeixen els llenguatges que fan que es puguin comunicar els resultats i confegir explicacions, a classe. Se segueix una retòrica que li és pròpia, que té la finalitat de convèncer l'alumnat de la pertinència de determinades idees i maneres de fer per a esdevenir professional.

Les estratègies docents que són obertes i creatives, un cop contrastades amb els aprenentatges assolits, plantegen preguntes i suggereixen explicacions que són pròpies de la recerca en didàctica. Tot això ajuda a planificar adequadament el procés d'ensenyament per a convèncer els estudiants, perquè les idees científiques que permeten explicar determinats fenòmens no emergeixen sense més dels fets experimentals ni són de sentit comú. La classe s'ha de dissenyar amb aquest objectiu i la història de les ciències hi té molt a dir, perquè mostra com i per què idees molts diferents a les d'ara han estat acceptades i han donat resultats. La història és útil per a l'ensenyament sempre que ajudi a concloure amb èxit aquest complex procés d'ensenyar i aprendre.

La història de les ciències té finalitats molt diferents de les de la didàctica; la recerca en aquest camp avança impulsada per altres pre-

gundes. S'interessa pel treball dels científics en el seu context institucional, acadèmic, polític...; no vol demostrar que unes determinades idees i maneres de fer són millors que les altres, ni que les idees del passat han quedat superades per les actuals. Elabora relats en els quals l'aventura de construir coneixement i les dificultats cognitives i tècniques que comporta queden paleses, així com la seva dependència del context històric.

Per això, perquè les finalitats són diferents, el maridatge entre història i ensenyament no és senzill ni d'èxit assegurat però, malgrat tot, és possible... Perquè en tot moment històric hi ha hagut professors i divulgadors del coneixement científic compromesos amb la tasca de dissenyar coneixement de manera que es pugui aprendre, comprendre, valorar i utilitzar, i, veient la seva tasca en perspectiva històrica, s'hi poden identificar els reptes cognitius, els diferents punts de vista sobre els resultats experimentals (i, fins i tot, sobre les finalitats que són legítimes per a l'evolució de la disciplina) que han donat lloc a discussions i debats perquè admeten diverses interpretacions. Es formulen, així, problemes que són comuns a la didàctica i a la història.⁷⁵ Aquests problemes són els que es refereixen a les dificultats d'interpretació de fets químics que es varen donar en alumnes que suposem semblants als nostres, i a les estratègies conceptuals i pràctiques que han permès al professorat arribar a resoldre'ls. Tot això ajuda a comprendre el significat dels conceptes químics i de les explicacions que donem per bones en l'actualitat.

La didàctica i la història es troben i aprenen una de l'altra quan es reconeix que l'acte d'ensenyar en un context determinat (polític,

75. A. GARCÍA, M. IZQUIERDO, M. QUINTANILLA i A. ADÚRIZ (2016), *Historia, filosofía y didáctica de las ciencias: Aportes para la formación del profesorado de ciencias*, Bogotá, Universidad Distrital Francisco José de Caldas.

econòmic, acadèmic...) és quelcom problemàtic, que planteja preguntes interessants, que té efectes en el desenvolupament del coneixement acadèmic i en el nivell cultural de la societat.⁷⁶

RECERCADORS I DOCENTS: DUES CARES D'UNA MATEIXA PROFESSION

El text que presentem, *Sunto di un corso di filosofia chimica*, és un regal des d'aquesta perspectiva de confluència entre dues disciplines (la història de les ciències i la didàctica de les ciències) que s'ocupen de l'emergència de coneixement en context, perquè és històric i docent alhora. Ens parla d'un fet didàctic (les classes) i d'un fet científic (arribar a veure àtoms en els fenòmens químics), i per això esdevé el fet exemplar de la confluència que busquem.

Recordem que el llibret és un resum o compendi de les classes de química general de Cannizzaro a la Universitat de Gènova, que es presenta com una carta que ell escriu al seu col·lega i amic Sebastian de Luca i que es publica (1858) en una revista científica important, fundada feia poc, *Il Nuovo Cimento*. Les classes han estat dissenyades amb la intenció de mostrar a l'alumnat com l'atomisme químic vertebrava la química que han d'aprendre i li dona sentit; en diu «filosofia química» perquè s'ocupa de la fonamentació teòrica de la pràctica de la química en idees generals, abstractes, que són les que permeten elaborar explicacions generals per als diversos fenòmens químics i confeir llenguatges teòrics. Cannizzaro considera que, amb això, fa també una aportació a la química, no només a la docència, i vol do-

76. El llibre de Holton i Brush és un exemple magnífic d'aquesta coincidència de finalitats: G. HOLTON i S. BRUSH (1996), *Introducción a los conceptos y teorías de las ciencias físicas*, Barcelona, Reverté.

nar-ho a conèixer com a aportació científica. Si bé les classes estan pensades per a l'alumnat, el llibret està escrit per a ser llegit pels químics.

Stanislaò Cannizzaro fou un recercador reconegut per la comunitat acadèmica europea dedicada a la química i un docent preocupat pels aprenentatges dels seus alumnes, perquè estava convençut del benefici que el país obtindria si, un cop acabats els estudis, aquests alumnes s'incorporaven a la xarxa productiva del país. Segons la dinàmica mateixa de la recerca universitària, volia fer escola, necessitava alumnes que treballessin amb ell. Aquesta doble faceta hauria de ser comuna al bon professorat. Actuant com a mestre, va elaborar un document d'un gran valor científic. Ens mostra com la retòrica didàctica que resulta del disseny de les classes aconsegueix endreçar coneixements teòrics i pràctics que eren coneguts però no compartits per tothom, ni de la mateixa manera. Cannizzaro tria els fets que vol relatar, en fa una història i convenç no només els seus alumnes, sinó també una gran part de la comunitat acadèmica química.

La construcció del coneixement científic gràcies a la tasca del professorat és un problema de recerca que té un component didàctic i un component històric. La història ens proporciona diverses versions d'aquesta tasca en diferents contextos. L'anàlisi d'aquesta simbiosi ens ha de permetre identificar l'essència d'aquesta relació entre història i didàctica que intuïm tan rica.

A partir d'aquesta reflexió dual podem posar en evidència l'impacte que aquest document de fa més d'un segle pot tenir en la docència actual de la química i en la recerca en didàctica i en història de les ciències.

QUÈ ENS APORTA ARA EL *SUNTO DI UN CORSO*
DI FILOSOFIA CHIMICA?

En aquests moments, ben entrat el segle XXI i havent passat ja més d'un segle de la mort de Cannizzaro, ens pot semblar irrellevant la feina que va fer. Ara cap químic dubta dels àtoms, que són considerats partícules amb una estructura interna complexa governada per una mecànica que ara és quàntica; la química s'ensenya a partir de les característiques d'aquests àtoms. Però, són aquests els àtoms de la química pels quals va lluitar Cannizzaro? Podem dubtar-ho; si pensem en l'alumnat d'ara, la resposta és més aviat negativa. No ho són, perquè el que és essencial en aquestes partícules és que són les entitats que intervenen en la interacció química: el que en sabem depèn del significat que aporten al treball del químic, que s'ha de conèixer prèviament. No és l'àtom - partícula física el que ens fa pensar en la química (això seria reduir la química a la física); és la química la que fa pensar en l'àtom i en dedueix l'estructura, amb l'ajuda de la física, és clar. Recordem que es va modificar la física, al segle XX, per poder explicar la taula periòdica, que requeria imaginar uns electrons que es comportaven d'una manera inesperada en l'àtom perquè no irradiaven energia malgrat ser partícules amb càrrega negativa en moviment. Niels Henrik David Bohr (1885-1962) es va haver d'inventar les òrbites per als electrons i Louis-Victor De Broglie (1892-1987) va formular la teoria de la dualitat ona-partícula.

Pot semblar que no hi ha diferència entre aquests dos enfocaments, que parlem d'un problema que no existeix. Però hi ha diferència si, com Cannizzaro i tants altres professors que ensenyen a pensar, es considera que la finalitat de l'ensenyament és *comprendre* els fenòmens que es produeixen en la naturalesa i/o que es generen

als laboratoris. Per això cal fonamentar-los en els conceptes clau de la disciplina, que apareixen vinculats a les maneres de fer, a les *regles del joc* de fer química. L'àtom químic de Cannizzaro és *el concepte clau* de la química perquè ens condueix al que ara (no fa gaire, 1987!) és la magnitud pròpia de la química: la quantitat de substància, unitat mol (n) que no sempre s'ensenya com a tal, sinó que queda camuflada per un ús instrumental de les fórmules i les masses atòmiques que escamoteja el seu significat. L'àtom - partícula física és una altra cosa; n'hi ha tants, en un mol, que ens atabala, no ens interessa aquest àtom solitari.

EL *SUNTO* ENS CONVIDA A REFLEXIONAR SOBRE L'ENSENYAMENT DELS ÀTOMS A LES CLASSES DE QUÍMICA DES D'UNA PERSPECTIVA HISTÒRICA

L'atomisme ha estat una explicació del comportament dels materials que ve de molt lluny, que ha passat per diversos períodes, alguns d'èxit i altres de rebuig. El canvi químic és difícil de comprendre en termes d'àtoms, si ens fixem en el fet, sorprenent, que uns materials (els que la química acabarà identificant com a substàncies) desapareixen i n'apareixen uns altres, aparentment sense res a veure amb els inicials. Però es conserva la massa! Si aquesta conservació s'interpreta imaginant àtoms indestructibles, es pot explicar el canvi com a reorganització dels àtoms que formaven les substàncies inicials.⁷⁷

Però quins són els àtoms que es conserven, si totes les substàncies canvien? Un dels aspectes més difícils d'explicar quan s'ensenya quí-

77. Vegeu, en defensa dels àtoms químics en l'ensenyament: M. IZQUIERDO i A. ADÚRIZ (2009), «Physical construction of the chemical atom: is it convenient to go all the way back?», *Science & Education*, 18, p. 443-455.

mica (com ho ha estat al llarg de la història) és la relació nul·la que existeix aparentment entre les propietats de les substàncies inicials i finals d'un canvi químic o entre compostos d'un mateix element. Costa establir relacions entre els fenòmens reals que es volen conèixer i controlar i explicar-les de manera teòrica, mitjançant àtoms indestructibles i invisibles. Va costar un segle sencer de feina, el segle XVIII, arribar a decidir que les substàncies simples s'han de considerar els elements dels cossos i que, efectivament, la massa es conserva en el canvi químic. Si hi ha àtoms, aquests són els de les substàncies simples i amb una massa fixa; no poden ser tots de la mateixa *matèria*, perquè la pràctica química demostra que les substàncies *simples* no es poden convertir les unes en les altres.

Què més podem saber dels àtoms? Dalton va trobar la manera de fer que la hipòtesi atòmica fos útil a la química. Ho va fer donant un significat atòmic a les lleis quantitatives, estequiomètriques, de la química. Els nombres són la clau per a vincular els fenòmens macroscòpics amb les suposades entitats subjacents microscòpiques. Són ells que estableixen les relacions entre els canvis químics, els que ens desvetllen el misteriós món de les partícules. Les qualitats sense relacions quantitatives són un seriós escull que impedeix identificar les entitats químiques significatives, també ara.

L'àtom de la química actual és una creació dels químics del segle XIX que van seguir la intuïció de Dalton i van anar donant significat als seus àtoms a mesura que generava símbols i fórmules que funcionaven com a metàfora del que passava al laboratori, segons un procés que s'ha anomenat *transducció*. L'àtom va esdevenir un concepte central i estructurador d'altres conceptes i, alhora, de la pràctica. No havia estat així en el discurs pràctic i teòric de les persones que es dedicaven a la transformació química dels materials en els se-

gles anteriors perquè no havien trobat la manera de fer que aquest àtom fos «experimental».

Cannizzaro reconeix que als seus estudiants no els agrada la matemàtica i que els ha d'ajudar a superar aquest obstacle. Per això emprèn la tasca de presentar-los ordenadament les evidències quantitatives que permeten pensar els canvis químics en termes d'àtoms i de molècules, fins i tot sense que això signifiqui veure's obligat a acceptar l'existència real d'unes partícules físiques subjacents que fessin, en aquest substrat material imaginari, el mateix que feien les substàncies al laboratori o que es fa fer als símbols i a les fórmules escrites en els quaderns de laboratori, en la pissarra o en els llibres.

L'àtom que ens presenta Cannizzaro és un *paquet de massa* d'un material elemental que es manté al llarg dels canvis químics i que s'ajusta a les regularitats de la interacció química que s'havien anat establint a poc a poc. La massa d'aquest àtom és característica de cada element tal com havia proposat John Dalton i, en mostrar de manera tan convincent com, després d'anys de feina i de dubtes, es podia saber quina era aquesta massa, va reforçar una manera teòrica de raonar en química que estava trontollant en aquell moment (1858). Per fer-nos càrrec de les dificultats que comporta la visió atòmica de la matèria, recordem que el concepte d'àtom no es va acceptar del tot fins uns cinquanta anys més tard, ja entrat el segle xx.

Podem fer la mateixa reflexió en relació amb els nostres estudiants d'ara. Els càlculs numèrics que omplen els llibres de text i que es demanen en els exàmens de química no sempre contribueixen a comprendre bé el comportament químic dels materials, perquè es parteix de les fórmules que de vegades es fan aprendre prèviament i per això s'acaba confonent el mol (unitat de la magnitud *quantitat de substància*) amb el nombre d'Avogadro, tan fora de mida que arrosse-

ga tota la química a un despropòsit; pitjor encara, fa que l'alumnat se la miri des d'una perspectiva equivocada: es fixa en unes partícules estranyes i inassolibles i descuida la gestió dels canvis reals que estan al seu abast.

Si ens deixem il·luminar pel contingut del *Sunto*, des del reconeixement previ de la genialitat de l'explicació atòmica i del llenguatge de la química que se'n deriva, podem identificar una estratègia docent que dona importància als aspectes macroscòpics i que els acompanya amb la representació atòmica del que està passant, *amb els ulls dels nombres*. De cap manera no es pot entendre a partir només d'una explicació a la pissarra o d'una demostració experimental; requereix molt més. No val començar per definir què és una substància, l'estructura de l'àtom i la molècula i transformar-los en símbols i fórmules, i pensar que, sabent això, ja se sap química. Com feia Cannizzaro, s'ha d'ensenyar a pensar en els canvis químics a l'abast (seleccionats segons quin sigui el nivell dels estudiants) sabent que es conserva la massa, que les proporcions en les interaccions són fixes i característiques de cada substància, que hi ha diverses lleis dels canvis que ens fan veure que la interacció química es fa entre àtoms. Per a nosaltres, un segle i mig després, la interacció química es fa entre mols, que són els nostres àtoms químics, macroscòpics, les unitats de la magnitud *quantitat de substància* que no és la magnitud *massa inert* de la física, i per això no s'expressa amb la mateixa unitat: un gram de matèria no és un gram de substància química.

El pensament químic aplicat als fenòmens va donant significat a les substàncies simples i compostes, a les valències, al pH, als equilibris, a les magnituds termodinàmiques. S'ha de procurar facilitar l'activitat química escolar que permeti aquest itinerari, i la recerca actual en didàctica de la química comença a oferir-ne exemples. Les

explicacions de la química requereixen sempre aquesta contrastació experimental per tenir sentit. Si no es fa així, el canvi químic (problematíc, perquè planteja les preguntes que han fet de la química una disciplina autònoma) es redueix a un canvi físic: les substàncies inicials són una estructura feta de peces que es desmunta i se'n forma una altra feta de les mateixes peces. No cal dir que això que hem fet amb les peces no és un canvi químic, sinó físic, i que la química no es fa canviant peces de lloc. No confonguem la representació amb la realitat!

La docència actual de la química es fa un embolic entre l'àtom - partícula física i l'àtom químic - mol, i una lectura atenta del *Sunto* pot ajudar a desfer-lo. És convenient fer aquesta feina per les mateixes raons que tenia Cannizzaro per a dissenyar les seves classes d'una determinada manera: fonamentar el coneixement pràctic en el coneixement teòric, abstracte, i ensenyar a raonar fent servir diverses proves i basant-se en la matemàtica.

Això vol dir que no es pot començar l'ensenyament de la química definint què és *àtom* i presentant-ne una descripció del tot ridícula: un nucli petit que acumula tota la massa, uns electrons gairebé sense massa que li donen volum..., per a què, tot això? Tampoc no té sentit començar definint *substància pura* i aprenent les fórmules, que només serviran per a fer càlculs estequiomètrics. D'aquesta manera es pot «escriure» molta química en unes poques pàgines d'un llibre de text, però això no proporciona competència per a intervenir i interpretar els canvis químics que ens envolten o volem provocar al laboratori. Perquè aquest àtom identificat amb un símbol no és l'àtom de la química, només és un artefacte que permet resoldre determinats problemes que només tenen sentit perquè formen part del currículum oficial. Les fórmules, els models d'àtom, les valències, la taula

periòdica..., en canvi, són construccions conceptuals que tenen l'objectiu de fer racional el canvi químic, poder-hi pensar, ensenyar-lo, escriure'l, perquè interpreten les lleis del canvi químic: la conservació de la massa, les relacions fixes entre masses en la interacció, les relacions entre canvi químic i electricitat, els equilibris i el suposat potencial químic...

Convidem els lectors a donar importància a les lliçons sobre teoria atòmica del *Sunto* i a deixar-se interpel·lar per les finalitats docents que confessa i per l'aventura intel·lectual que ens explica. I, a continuació, a imaginar un ensenyament *químic* de la química: que ensenyi a pensar sobre el canvi químic i que no el mostri ja interpretat. D'aquesta manera, aprendre química tindrà alguns dels trets que caracteritzaren la gran aventura intel·lectual dels químics del segle XIX, els quals foren capaços de construir una química que imaginava àtoms singulars, estructures formades amb aquests que podien interaccionar i canviar, i també van elaborar un llenguatge simbòlic, molt abans de tenir evidències d'un àtom físic, tot emprant la pauta establerta per Lavoisier («les paraules han de fer néixer la idea i la idea ha de permetre visualitzar el fet»).

9

REFERÈNCIES

- BERTHELOT, M. (1860). *Chimie organique fondée sur la synthèse*. París: Mallet- Bachelier.
- BERZELIUS, J. J. (1839). «Lettre de M. Berzélius à M. Pelouze». *Annales de Chimie et de Physique*, 71, p. 137-146.
- CANNIZZARO, S. (2009). *Compendio de un curso de filosofía química*. Traducció, comentari, cronologia, bibliografia i reproducció facsímil de Pascual Román Polo. Saragossa: Prensas Universitarias de Zaragoza.
- CLAUSIUS, R. (1857). «Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen». *Annalen der Physik*, 100, p. 353-380.
- DUMAS, J.-B. (1834). «Recherches de chimie organique». *Annales de Chimie et de Physique*, 2 (56), p. 113-150.
- (1933). *Leçons sur la philosophie chimique professées au Collège de France*. París: Ébrad.
- GERHARDT, C. (1844-1846). *Précis de chimie organique*. París: Fortin, Masson et Cie. 2 v.

- GERHARDT, C. (1853). *Traité de chimie organique*. Paris: F. Didot Frères. 4 v.
- LAURENT, A. (1836). «Théorie des combinaisons organiques». *Annales de Chimie et de Physique*, 2 (61), p. 125-146.
- (1846). «Recherches sur les combinaisons azotés». *Annales de Chimie et de Physique*, 3 (18), p. 266-298.
- MITSCHERLICH, E. (1820). «Sur la relation qui existe entre la forme cristalline et les proportions chimiques». *Annales de Chimie et de Physique*, 2 (14), p. 172-190.
- ROCKE, A. J. (2001). *Nationalizing science*. Cambridge; Londres: The MIT Press.
- WOLLASTON, W. H. (1814). «Echelle synoptique des équivalens chimiques». *Annales de Chimie*, 90, p. 138-174.
- WURTZ, C. A. (1864). *Leçons de philosophie chimique*. Paris: Hachette.
- (1886). *La théorie atomique*. Paris: Alcan.

Clàssics de la Química

Títols publicats

- 1 Gilbert N. LEWIS, *L'àtom i la molècula* (2004)
- 2 Dmitri Ivànovitx MENDELÉIEV, *La relació entre les propietats dels elements i llur pes atòmic* (2005)
- 3 Jacobus Henricus van 't HOFF i Joseph Achille LE BEL, *Els àtoms en l'espai* (2007)
- 4 Dmitri Ivànovitx MENDELÉIEV, *La regularitat periòdica dels elements químics* (2008)
- 5 Edward FRANKLAND, *Sobre una nova sèrie de compostos orgànics que contenen metalls* (2010)
- 6 Amedeo AVOGADRO, *Assaig sobre una manera de determinar les masses relatives de les molècules elementals dels cossos, així com de les proporcions amb què entren en aquests compostos* (2012)
- 7 Enric MOLES, *Determinació de pesos moleculars de gasos pel mètode de les densitats límit* (2013)
- 8 Michael FARADAY, *Sobre la descomposició electroquímica* (2014)
- 9 Stanislaò CANNIZZARO, *Compendi d'un curs de filosofia química* (2019)

Stanislao Cannizzaro (1826-1910) va estudiar a la Universitat de Pisa amb el professor Raffaele Piria (1814-1865), que participava en recerques centrades en l'anàlisi elemental i en la caracterització de substàncies orgàniques complexes.

Ocupà la plaça de *preparatore straordinario* de les demostracions experimentals relacionades amb les classes del professor Piria, el seu autèntic mestre de química.

Cannizzaro gaudí d'un ampli període de formació investigadora a França i impartí docència en diverses universitats italianes.

A més dels seus treballs experimentals, cal destacar la carta que, l'any 1858, envià al seu amic Sebastian de Luca (1820-1880), professor a Pisa. La carta recollia la seva experiència docent a la Universitat de Gènova i es publicà amb el títol *Sunto di un corso di filosofia chimica* dins la revista *Il Nuovo Cimento*. Aquest text fou molt conegut i valorat.

Amb el *Sunto* de Cannizzaro, la química —orgànica i inorgànica— disposà, finalment, d'un llenguatge potent i dels fonaments teòrics que necessitava.

