O “pesadelo” de Dmitri Mendeleev

Raquel Gonçalves Maia¹

Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa
rmcgonc@gmail.com

Dmitri Mendeleev’s “nightmare” – *Although being possibly considered the fruit of an evolutionary process, the periodic system of the elements had in Dmitri Mendeleev its main creator with a major impact in the scientific community. Based on the concept of atomic weight, its elaboration also fitted the properties of the elements. In terms of elements to discover, many of his predictions were correct.*

The Periodic Table had its origin in 1869. It was apparently a complete system, provided the future were in charge of filling in the missing elements. Mendeleev’s real nightmare began with the discovery of the noble gases and the multiplication of rare earths. How to incorporate them into the periodic system? And what to say about the discoveries of the electron, the X-rays and the radioactivity? Of the transmutation of the elements? Mendeleev felt a need to resuscitate the ether. And one can imagine what Mendeleev would have suffered if he had come to know about the nucleus, the atomic number, the isotopes, and the multiplicity of subnuclear particles. Nevertheless, the Periodic Table survives, adding up to 150 years. In large part because chemistry, essentially reactional, can operate at a level that allows abstraction of the deeper structure of matter.

O sistema periódico dos elementos, apesar de poder ser considerado fruto de um processo evolutivo, teve em Dmitri Mendeleev o seu maior criador e o maior impacte produzido na comunidade científica. A sua elaboração, fundamentada no conceito de peso atómico, servia também as propriedades dos elementos. Muitas foram as suas previsões acertadas, em termos de elementos por descobrir.

A Tabela Periódica nasceu em 1869. Era aparentemente um sistema completo, desde que o futuro se encarregasse de preencher os elementos em falta. O verdadeiro pesadelo de Mendeleev começou com a descoberta dos gases nobres e a multiplicação das terras raras. Como incorporá-los no sistema periódico? E o que dizer das descobertas do eletrão, dos raios X e da radioatividade? Da transmutação dos elementos? Mendeleev sentiu necessidade de resuscitar o éter. E podemos imaginar o que teria sofrido Mendeleev se tivesse vindo a conhecer o núcleo, o número atómico, os isótopos e a multiplicidade de partículas subnucleares. Mas a Tabela Periódica sobrevive, vai para 150 anos. Em grande parte porque a Química, essencialmente reacional, pode operar num nível que permite a abstração da estrutura mais profunda da matéria.

1. Os elementos químicos

A tentativa de descoberta da estrutura da matéria, como modelo do universo e modelo da vida, um *design* reincidente, levava Isaac Newton (1643–1727) ao encontro da gravidade, pela Física, e Charles Darwin (1809–1882) ao encontro da Evolução, pela Biologia. E a Química?

O elo de ligação é, evidentemente, ocupado pelos elementos químicos. Antoine Lavoisier (1743–1794) já o vislumbrara. Conhecia 33, chamou-lhes “substâncias simples” e listou-os. Dmitri Mendeleev (1834–1907, Figura 1) não só o compreendeu como foi muito mais longe. Diferentes elementos, diferentes propriedades, diferentes “pesos atómicos”... “Peso atómico”? Eureka, variável encontrada! Sim, porque a matéria não podia ser estruturada a partir de uma coleção aleatória de partículas; isso seria anticientífico. Ordem no caos: agrupar os elementos, em linhas horizontais e colunas verticais... sim, encontra-se um modelo repetitivo, um plano onde cada elemento tem o seu lugar. A Tabela, e a lei que a rege, chamou-se Periódica. Nasceu em 1869 e, 150 anos depois, continua a merecer a nossa firme atenção.

O texto do parágrafo anterior parece ter sido extraído do saboroso Jardim do Éden, onde eventualmente tudo começou. Mas convém não esquecer que o Jardim do Éden era habitado por uma serpente e que nem sempre é possível reconhecer o que é “bom” e o que é “mau”, distinguir o que é “certo” do que é “errado”. Lavoisier enganou-se, tratou a *luz* e o *calor* de “substâncias simples”, e Mendeleev fez todo o planeamento metodológico da Tabela Periódica com base na variável “peso atómico”, que nada mais é do que a “massa atómica relativa”, e que o verdadeiro motor da disposição periódica é o “número atómico” e não o dito “peso”. Mendeleev não foi o primeiro a estabelecer a “lei periódica”, nem o primeiro a construir uma Tabela Periódica, nem o primeiro a fazer previsões de elementos por descobrir, nem o primeiro a separar os “elementos principais” dos “elementos de transição”. Mas, aceitando as suas próprias palavras, a “essência da prioridade” de uma ideia reside “*no seu aspeto real*”, pois “*só então a ideia em si, como matéria, se torna indestrutível*” [1, 2]. Certo é que a sua persistente luta pela prioridade, implacável defesa da lei periódica e divulgação a nível internacional, permitiram manter na sombra os adversários.

¹ Professora Catedrática aposentada

Figura 1 – Dmitri Ivanovitch Mendeleev (1878), pintura a óleo de Ivan Kramskoi.

O próprio avanço da descoberta científica em tempo de Mendeleev pareceu lutar contra a percepção criadora do mestre. As terras raras e os gases nobres, o eletrão, os raios X e a radioatividade desafiaram a sua faculdade de reconhecimento. Temperamental como era, um certo desespero foi inevitável. Strathern escreveu sobre o sonho de Mendeleev [3]. Sem dúvida que, em muitos dias, o pesadelo o habitou. A renovação, contudo, foi virtuosa.

2. Sistemas Periódicos

Foi nos anos 60 do século XIX que o sistema periódico dos elementos químicos firmemente se estabeleceu. Muito se deve à clarificação das noções de átomo e de molécula e, consequentemente, ao cabal esclarecimento do valor dos “pesos atômicos”. Foi no primeiro Congresso de Química, que teve lugar em Karlsruhe, na Alemanha em 1860, que o jovem italiano Stanislao Cannizzaro (1826–1910) explicou as consequências inerentes à hipótese de Amedeo Avogadro (1776–1856), hipótese explicitada em 1811. Só então o ácido acético, por exemplo, pôde perder as suas 19 fórmulas diferentes, contabilizadas estas por August Kekulé (1829–1896), para ganhar uma e uma só – Figura 2.

Presentes no congresso estavam os químicos mais eminentes da sua época e também alguns jovens muito prometedores. Entre estes, contavam-se o britânico William Odling (1829–1921), o alemão Julius Lothar Meyer (1830–1895) e o russo Dmitri Ivanovitch Mendeleev (1834–1907), todos eles futuros proponentes de sistemas periódicos de elementos. A afirmação de Lothar Meyer, escrita poucos tempo depois – “[em Karlsruhe] todas as minhas dúvidas desapareceram” – reflete o pensamento comum.

$C_4H_4O_4$	...	empirische Formel.
$C_4H_3O_3 + HO$	...	dualistische Formel.
$C_4H_3O_4 \cdot H$	...	Wasserstoffsäure-Theorie.
$C_4H_4 + O_4$	...	Kerntheorie.
$C_4H_3O_2 + HO_2$	...	Longchamp's Ansicht.
$C_4H + H_2O_4$	...	Graham's Ansicht.
$C_4H_3O_2 \cdot O + HO$	...	Radicaltheorie
$C_4H_3 \cdot O_3 + HO$	...	Radicaltheorie.
$C_4H_3O_2 \left\{ \begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix} \right\} O_2$	...	Gerhardt's Typentheorie.
$C_4H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix} \right\} O_4$	...	Typentheorie (Schischkoff) etc.
$C_2O_3 + C_2H_3 + HO$	...	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
$C_2(C_2H_3)O_2 \left\{ \begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix} \right\} O_2$	...	Wurtz.
$C_2H_3(C_2O_2) \left\{ \begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix} \right\} O_2$	...	Mendius.
$C_2H_2 \cdot HO \left\{ \begin{smallmatrix} HO \\ HO \end{smallmatrix} \right\} C_2O_2$	...	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.
$C_2 \left\{ \begin{smallmatrix} C_2O_2 \\ H \\ H \end{smallmatrix} \right\} O_2$	...	Buff.

Figura 2 – Fórmulas propostas para o ácido acético. A. Kekulé, *Lehrbuch der Organischen Chemie* (1861)

Foi, porém, o geólogo francês Alexandre-Émile Béguyer de Chancourtois (1820–1886) que, não sendo químico não participou no congresso de Karlsruhe, quem primeiro representou os elementos ao longo de uma espiral inscrita num cilindro, de tal modo que a semelhança de propriedades era visível em elementos colocados em geratrizes do cilindro. A representação ganhou o nome de *Vis Tellurique*, isto é, o “Parafuso Telúrico” (*tellus* significa terra em grego). Estamos em 1862. Chancourtois reconheceu, implicitamente, que as propriedades dos elementos eram função dos seus “pesos atômicos”.

O primeiro cientista a propor, formalmente, uma “lei periódica” para os elementos químicos, foi o químico britânico John Newlands (1837–1898). Em 1863, agrupou os elementos numa tabela, atendendo à analogia das suas propriedades e em sucessão dos seus “pesos atômicos” (embora utilizando apenas numeração ordinal). Dois anos depois, apresentou um novo sistema onde incluiu 65 elementos, submetido à “Lei das Oitavas” – as propriedades químicas dos elementos repetiam-se de oito em oito unidades. Teve pouca sorte na escolha do nome. A comparação velada de elementos químicos com notas de música provocou a rejeição dos químicos, cada vez mais alérgicos a transcendências.

Newlands inverteu as posições do iodo e do telúrio, dando primazia à semelhança de propriedades e não ao valor do “peso atômico”.

Simultaneamente, de forma independente mas não isenta de rivalidade, William Odling, distinto académico a quem já fizemos referência [4], reconheceu a periodicidade das propriedades químicas dos elementos e com eles orga-

nizou uma tabela. No entanto, não incluiu certos elementos neste conjunto, antecipando assim a separação dos metais de transição dos grupos fundamentais.

Uma menção é devida ao excêntrico dinamarquês (alemão), emigrado nos EUA, Gustavus Hinrichs (1836–1923). Pitagórico, foi seduzido pelas relações numéricas. Engendrou um esquema em que a frequência das linhas espectrais atômicas se relacionava com a dimensão e o “peso atômico” dos átomos dos elementos. O tempo veio a dar-lhe alguma razão, mas nunca pela via que utilizou. Apresentou em 1867 um interessante sistema periódico de classificação dos elementos em espiral.

O professor alemão Julius Lothar Meyer publicou um livro de texto em 1864. Nele inseriu uma tabela com 28 elementos, alinhados de acordo com o aumento dos seus “pesos atômicos”. No entanto, trocou a posição do telúrio com a do iodo, agrupando este com os demais halogêneos, contrariando assim a dita sucessão. Lothar Meyer deu grande relevância às propriedades físicas dos elementos (volume atômico, densidade, fusibilidade, etc.). Espaços em branco sugerem a existência de elementos ainda desconhecidos – abaixo do silício, por exemplo, onde o germânio virá a encontrar o seu lugar. Em seguida, criou uma segunda tabela, separando os elementos em dois grupos: os “principais” e os “elementos de transição”. No cômputo geral, pode dizer-se que Lothar Meyer delineou um embrião maduro da Tabela Periódica.

Em 1868, preparou uma segunda edição do seu livro. Para tal, expandiu a tabela de forma a incluir mais 24 elementos e novas famílias. A tabela não foi então publicada; desconhece-se a razão. Só em 1895, após a morte de Lothar Meyer um seu colega finalmente a publicou. Tarde demais.

Dmitri Mendeleev é professor: primeiro, no Instituto Tecnológico de São Petersburgo a partir de 1864, depois, na Universidade Estatal de São Petersburgo após defender a sua tese de doutoramento (1865). Confrontado com falta de livros de texto adequados, modernos, mete mãos à obra. Publica “Os Princípios de Química”, em dois volumes. No livro dedicado à Química Inorgânica, além de uma exposição sobre as propriedades físicas e químicas dos elementos conhecidos, organiza cerca de 60 numa tabela periódica, com relações evidentes entre os elementos na vertical (os períodos) e na horizontal (os grupos). Corre o ano de 1869 e Mendeleev, ainda em março desse ano, expõe em sessão da Sociedade Russa de Química, as suas ideias sobre a classificação periódica dos elementos. Começa por afirmar que “*Os elementos, se organizados de acordo com os seus “pesos atômicos”, exibem uma evidente periodicidade de propriedades*”. E continua, referindo a disposição em acordo com as valências, os elementos cujos “pesos atômicos” estariam erradamente determinados (iodo e telúrio, para os quais inverteu a posição na Tabela, por exemplo) e elementos desconhecidos que “devemos esperar que sejam descobertos”; para estes, avançou mesmo valores de “peso atômico” e propriedades características.

Dmitri Mendeleev divulga a sua Tabela. Para tal, manda imprimir cerca de 200 exemplares que envia para químicos de renome na Rússia e no resto da Europa. Nos anos seguintes, três dos elementos que tinham sido previstos por Mendeleev, o gálio, o germânio e o escândio, que ele denominara eka-alumínio, eka-silício e eka-boro, respetivamen-

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

Figura 3 – Tabela Periódica de Mendeleev (1869).

te (eka significa “análogo a”), foram descobertos [5]. Foi uma vitória insofismável. Uma indução legitimada por uma dedução ratificada. Mendeleev não se cansou de mencionar que “*antes da lei periódica não havia razão especial para esperar a descoberta de novos elementos*”, elementos “*que antes dela eram inacessíveis à visão química*”.

3. As Terras Raras e os Gases Nobres

Vários “elementos” cuja existência foi prevista por Mendeleev nunca foram encontrados; alguns estranhos, como os elementos X e Y, que seriam mais leves que o hidrogénio – pura especulação! O elemento X, ou Newtónio como ele o designou, seria o mágico éter, elemento de densidade nula e que preenchia todos os espaços. Pelo contrário, muitos foram os elementos descobertos de que ninguém suspeitava a existência – e que muitas dores de cabeça deram a Mendeleev para os acomodar na Tabela Periódica.

As terras raras são um grupo de 17 elementos, quinze Lantanóides mais o escândio e o ítrio que têm propriedades muito semelhantes entre si e que ocorrem nos mesmos minérios. Quando Mendeleev elaborou a sua primeira Tabela Periódica já vários eram conhecidos: o lantânio (La), o cério (Ce), o érbio (Er), o térbio (Tb) e o ítrio (Y). Mas muitos foram os descobertos nas décadas seguintes (Figura 4). Em 1803, conhecia-se o ítrio e o cério, ou melhor, os seus óxidos. Depois, durante um período de mais de 30 anos, os investigadores não conseguiram determinar a presença de outros. Em 1839, Mosander descobre o lantânio e, pressupostamente, mais outro, a que chamou didímia. Didímia era, de facto, uma mistura de dois elementos: o praseodímio e o neodímio, que foram separados em 1885. Entre 1878 e 1886, foram identificados dez novos Lantanóides e, em 1901, ainda o európio. Tudo isto em vida de Mendeleev.

Onde acomodá-los na Tabela Periódica? Durante muito tempo Mendeleev desistiu da tentativa de situá-los na tabela, ou mesmo de escrever sobre as terras raras; no entanto, eles surgem na oitava e derradeira edição de “Os Princípios de Química” em vida do mestre – embora pela mão do químico checo Bohuslav Brauner (1855–1935), que contribuiu com um capítulo sobre as terras raras.

E os gases nobres? Ninguém tinha previsto a existência de um novo grupo de elementos. E, para mais, constituído por elementos “inertes”, monoatômicos!

O primeiro a ser descoberto foi o argon pelos britânicos William Strutt (Lord Rayleigh) e William Ramsay.

Elemento	Símbolo	Cientistas	Ano da descoberta
Lantânio	La	Carl Gustaf Mosander (1797–1858), Suécia	1839
Cério	Ce	Jöns Jacob Berzelius (1779–1848), Suécia	1803
Praseodímio	Pr	Carl Auer von Welsbach (1858–1929), Áustria	1885
Neodímio	Nd	Carl Auer von Welsbach (1858–1929), Áustria	1885
Promécio	Pm	Jacob Marinsky (1918–2005), Lawrence Glendenin (1918–2008) e Charles Coryell (1912–1971), EUA	1945
Samário	Sm	Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran (1838–1912), França	1879
Európio	Eu	Eugène-Anatole Demarçay (1852–1903), França	1901
Gadolínio	Gd	Jean Charles Galissard de Marignac (1817–1894), Suíça	1880
Térbio	Tb	Carl Gustaf Mosander (1797–1858), Suécia	1843
Disprósio	Dy	Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran (1838–1912), França	1886
Hólmio	Ho	Marc Delafontaine (1837–1911) e Jacques-Louis Soret (1827–1890), Suíça	1878
Érbio	Er	Carl Gustaf Mosander (1797–1858), Suécia	1843
Túlio	Tm	Per Teodor Cleve (1840–1905), Suécia	1879
Itérbio	Yb	Jean Charles Galissard de Marignac (1817–1894), Suíça	1878
Lutécio	Lu	Jean Charles Galissard de Marignac (1817–1894), Suíça	1878
Escândio	Sc	Lars Fredrik Nilson (1840–1899), Suécia	1879
Ítrio	Y	Johan Gadolin (1760–1852), Finlândia	1794

Figura 4 – Terras Raras e outros elementos.

Estes investigadores, através das propriedades físicas do elemento, indicaram num encontro da *Royal Society* que deveria ser monoatômico. Houve descrédito. O único gás monoatômico conhecido era o mercúrio vaporizado. O então presidente da *Royal Society*, Henry Edward Armstrong (1848–1937), não se coibiu de dizer que a proposta para

a natureza do novo elemento era “*of a wildly speculative character*”. Mas o gás era mesmo monoatômico... E ser monoatômico foi crucial para a determinação do seu “peso molecular” o que, por sua vez, foi crucial para o acomodar na Tabela Periódica. Nos anos seguintes, o hélio, o néon, o cripton e o xénon foram identificados (Figura 5).

Elemento	Símbolo	Cientistas	Ano da descoberta
Hélio	He	William Ramsay (1852–1916), RU	1895
Néon	Ne	William Ramsay (1852–1916) e Morris Travers (1872–1961), RU	1898
Árgon	Ar	John William Strutt (1842–1919) e William Ramsay (1852–1916), RU	1894
Crípton	Kr	William Ramsay (1852–1916) e Morris Travers (1872–1961), RU	1898
Xénon	Xe	William Ramsay (1852–1916) e Morris Travers (1872–1961), RU	1898
Rádon	Rn	Robert B. Owens (1870–1940), EUA, e Ernest Rutherford (1871–1937), RU	1899
Organésson	Og	Yuri T. Oganessian (n. 1933), Rússia, e col.	2002

Figura 5 – Gases Nobres.