

ALFRED WERNER E HEINRICH RHEINBOLDT: GENEALOGIA E LEGADO CIENTÍFICO

Henrique E. Toma*

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, Brasil

Recebido em 18/02/2014; aceito em 20/02/2014; publicado na web em 21/3/2014

ALFRED WERNER AND HEINRICH RHEINBOLDT: GENEALOGY AND SCIENTIFIC LEGACY. The centenary of Alfred Werner's Nobel Prize in Chemistry has prompted this retrospect on his important contributions for the development of stereochemistry and for the understanding of the nature of the coordination compounds. His genealogy has been described, including a discussion on the famous Jørgensen-Werner controversy. As an extension, it has also been reported the German biography of Heinrich Rheinboldt, the founder of the Chemistry School at the University of São Paulo, and his relation with Werner's scientific heritage.

Keywords: Alfred Werner; Heinrich Rheinboldt; genealogy.

INTRODUÇÃO

O centenário do *annus mirabilis* de Albert Einstein, quando ele publicou seus trabalhos sobre efeito fotoelétrico, relatividade especial e movimento browniano, fez de 2005 o Ano Internacional da Física. Nesse mesmo ano, uma carta em Química Nova¹ chamava a atenção da comunidade para outro fato coincidente: o do centenário da publicação da “Estereoquímica” e de “Uma Nova Concepção da Química Inorgânica” por Alfred Werner, os quais mudaram os rumos da Química, com a exploração da distribuição espacial das moléculas. Em 2011, o Ano Internacional da Química foi dedicado, com todo mérito, à Marie Curie, pelo centenário de seu Prêmio Nobel em Química. Em 2013, o centenário do Prêmio Nobel de Química outorgado a Alfred Werner,²⁻⁵ propiciou esta oportunidade de reflexão sobre a obra deste grande gênio, que mudou a forma de pensar a Química, e sobre sua influência, ainda pouco conhecida, na Química Brasileira. Tal influência se fez presente em nosso país por meio de Heinrich Rheinboldt. Por isso, a genealogia de Alfred Werner e Heinrich Rheinboldt e seus legados científicos são os assuntos abordados neste artigo, que contou com a inestimável colaboração do historiador alemão, Max Buschhoff.

Alfred Werner

Alfred Werner (Figura 1), nasceu em 12 de dezembro de 1866 em Mullhausen, cidade localizada na província de Alsace, ainda sob o domínio da França. Em 1870, com a derrota da França na guerra da Prússia, essa província limítrofe foi anexada à Alemanha até o final da Primeira Guerra Mundial, quando foi retomada pelos franceses em 1918. Mesmo sendo de origem modesta, Werner, em sua adolescência já havia montado um pequeno laboratório químico em sua casa, onde se entretinha realizando experimentos. Em uma dada ocasião, ele chegou a escrever um trabalho científico, que enviou para o Prof. Noelting, especialista em corantes e diretor da Escola de Química em Mullhouse, com a seguinte pergunta: *quanto tempo eu preciso para ser um professor?* Este respondeu que, apesar de ter gostado do trabalho, ainda levaria muito tempo para se tornar um professor. Essa resposta não abalou a determinação de Werner, pelo contrário, o fez seguir com mais afinco em sua vocação para a Química.

Em 1885, enquanto prestava serviço militar em Karlsruhe, Werner teve oportunidade de assistir as palestras de Engler na Escola



Figura 1. O jovem Alfred Werner

Técnica Superior de Zurique, ETH. No ano seguinte ingressou nessa Instituição. A ETH foi fundada em 1854, e tem uma tradição admirável: por ela passaram mais de 20 laureados com o Prêmio Nobel em Química, Física ou Medicina. Foi nessa escola que Noelting havia estudado, sob orientação de Victor Meyer e Emile Kopp. Lá teve aulas com professores famosos como Arthur Hantzsch, Georg Lunge e Frederic Treadwell. Após a graduação em 1889, Werner foi trabalhar como assistente do Prof. Lunge, enquanto iniciava seu doutorado com Hantzsch. Nesse ponto, que marca o início da vida científica de Alfred Werner, é interessante voltar a atenção para a linha do tempo, enquadrando os personagens em sua genealogia científica, como está esquematizado na Figura 2.

Lunge foi discípulo de R. W. Bunsen, enquanto Hantzsch estudou com R. Schmitt, em Dresden, inserindo-se na linhagem de H. Kolbe, indo até Bunsen, que foi discípulo de Friedrich Stromeyer (1776-1735). Este, por sua vez, fez seus estudos de farmácia com Johann Friedrich Gmelin, e depois com Louis-Nicolas Vauquelin, antes de ocupar a cátedra de Gmelin, em Göttingen. Com Vauquelin, finalmente, fica estabelecido o elo genealógico com Lavoisier.⁴

Hantzsch tinha especial interesse em compostos orgânicos com nitrogênio. Nessa época, J. H. van't Hoff estava pesquisando a isomeria, estimulado pela curiosidade de Kekulé a esse respeito. Werner, ao tomar conhecimento desses trabalhos, sugeriu a Hantzsch que os compostos de nitrogênio, em analogia com o carbono, também deveriam formar diferentes arranjos espaciais. Essas idéias foram bem

*e-mail: henetoma@iq.usp.br

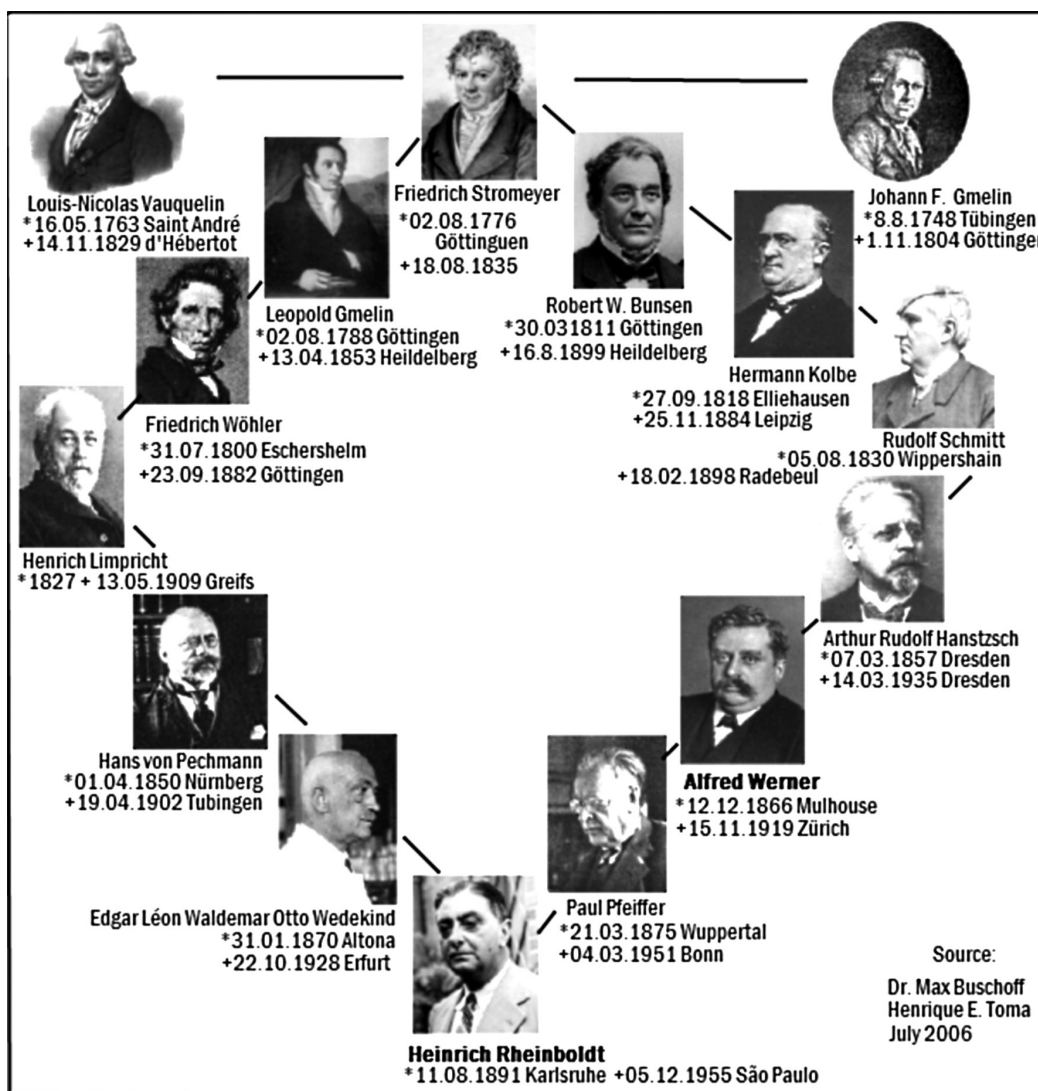
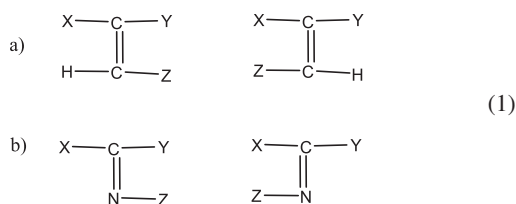


Figura 2. A genealogia de Alfred Werner e Heinrich Rheinboldt

aceitas por Hantzsch, e assim Werner acabou desenvolvendo sua tese de doutorado sob sua orientação, focalizando no arranjo espacial dos átomos em moléculas nitrogenadas.

Em 1890 Werner publicou seus primeiros trabalhos sobre estereoquímica em compostos nitrogenados, mostrando a existência de isômeros nas oximas, decorrentes da existência de uma dupla ligação C=N, como ocorre para os compostos de carbono (vide estruturas 1.a e 1.b).



Para Werner, nos compostos mais simples de nitrogênio, como o NH_3 , a valência estaria associada à formação de três ligações direcionadas para os três vértices de um tetraedro. O nitrogênio ocuparia o quarto vértice, como na estrutura 2.



Após o doutorado de Werner em 1892, Lunge o convenceu que ele era bom demais para continuar sendo seu assistente, e fez todos os esforços para que conhecesse outros centros. Assim, Werner foi à Paris estudar com Marcellin Berthelot no *Collège de France*. Em 1893 retornou à Zurique para concorrer ao cargo de professor assistente na ETH. Nesse concurso, em que teve pleno sucesso, Werner apresentou um projeto de pesquisa onde colocou toda sua habilidade em lidar com arranjos espaciais, adquirida desde a época do doutorado. Sua arrojada proposta de trabalho contemplava uma visão futurística do que viria a ser a Química de Coordenação, rompendo com o conceito tradicional de valência para dar lugar à sua idéia de afinidade química. Contratado em 1893, Werner substituiu o Prof. Victor Merz nas aulas de química orgânica, enquanto dava início ao seu grandioso projeto, ao qual dedicaria toda sua vida. Em 1894, Werner casou-se com Emma Giesker em 1894, com quem teve dois filhos, Alfred e Charlotte. Em 1895, com apenas 29 anos de idade, chegava ao topo da carreira como Professor (Pleno) de Química. Nesse ano adotou a cidadania suíça, recusando várias ofertas de trabalho em instituições européias.

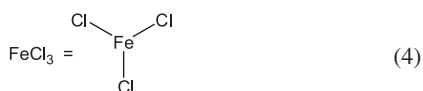
O nascimento da química de coordenação

Para entender as idéias introduzidas por Alfred Werner é necessário resgatar o conceito de valência utilizado para descrever a capacidade de combinação dos elementos químicos. Os modelos

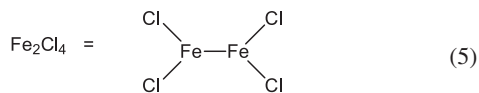
vigentes na época eram baseados na hipótese de Kekulé, de que a valência é uma característica do elemento, e como tal, deveria ser invariável. Esse modelo, que era bastante aceito, aplicava-se admiravelmente bem para os compostos de carbono, nos quais o elemento é sempre tetravalente. Ainda não estava consolidada a ideia de que as moléculas teriam geometria ou distribuição espacial definida e, muito menos, se haveria alguma relação disso com a valência. Nessa época, Kekulé era sem dúvida o grande nome; toda a química orgânica girava ao seu redor. Mas quando se passava para outro elemento químico, como o nitrogênio, as dúvidas se acumulavam. Por exemplo, em 1875 Victor Meyer acreditava ter provas a favor da estrutura 3 para sais de amônio, como o NH_4Cl , postulando uma valência 5 para o nitrogênio.



De fato, quando se aplicava os princípios de valência de Kekulé para os compostos inorgânicos, uma confusão generalizada se estabelecia. Tomando como base o composto FeCl_3 , a valência do ferro deveria ser sempre 3, levando à representação 4 (sem conotação espacial).

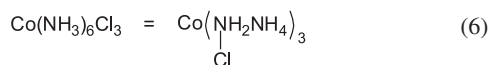


Assim, mesmo no composto FeCl_2 a valência 3 deveria ser mantida por ser uma característica do elemento. Por isso, a estrutura dimérica 5 era considerada mais plausível.



Com tantos casos dúbios, o grande passo para o surgimento da química de coordenação só foi possível graças aos trabalhos que estavam sendo realizados com as aminas de cobalto. Em 1822, o primeiro composto de cobalto com amônia, apresentando estequiometria e propriedades bem definidas, foi descrito por L. Gmelin. Tratava-se do oxalato de hexaaminocobalto(III), de fórmula genérica $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{12}\text{C}_6\text{O}_{12}$. Este, mais tarde, receberia a denominação *lúteo* (amarelo), na nomenclatura de cores introduzida por Frémy.^{6,7} Em 1851, Frémy preparou o composto purpúreo (vermelho) de fórmula genérica $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$, e fez uma observação importante: à temperatura ambiente, apenas 2/3 dos íons de cloro formavam precipitado de AgCl no tratamento com íons de prata, indicando que os três átomos de cloro não eram equivalentes. Nas décadas seguintes, estudos de compostos de cobalto, crômio e platina com amônia foram conduzidos por O. Gibbs em Harvard, Blomstrand em Lund, e Sophus Mads Jørgensen (1837-1914) em Copenhagen.

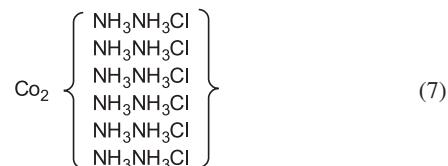
As primeiras propostas estruturais para esses compostos foram feitas por Graham, e depois sucessivamente modificadas por Rieset, Gerhardt, Wurz, Hofmann e Boedecker. Por exemplo, para ser coerente com a valência 3 atribuída ao cobalto, Hofmann havia proposto a estrutura 6 para o composto lúteo:



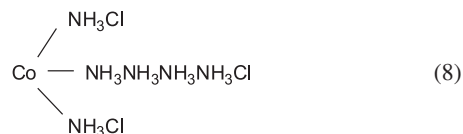
S. M. Jørgensen criticou a validade dessa estrutura, pois não conseguia explicar a observação de Frémy, indagando como a saída

de uma amônia tornaria um dos átomos de cloro menos reativo que os demais, quando tratado com íons de prata.

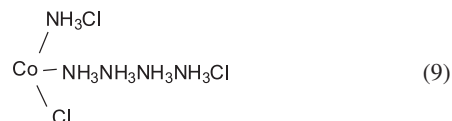
Em 1869 o químico sueco Christian Wilhelm Blomstrand (1826-1897), inspirado nos modelos dos compostos orgânicos, propôs uma estrutura de cadeias, com o nitrogênio no estado pentavalente. Manteve ainda a composição dimérica, para ser coerente com a fórmula Fe_2Cl_4 que havia sido proposta anteriormente, como na estrutura 7.



Em 1882, com os trabalhos de Raoult e van't Hoff, já era possível avaliar o peso molecular dos compostos por meio do uso das propriedades coligativas. Assim, em 1884, Jørgensen mostrou com o auxílio da determinação de peso molecular e de medidas de condutividade, que o complexo lúteo não podia ser um dímero. Para ser coerente com os experimentos conhecidos, de precipitação com íons de prata, Jørgensen reformulou a proposta de Blomstrand segundo a estrutura 8:



Essa fórmula seria compatível com a natureza do composto purpúreo obtido pela retirada de uma amônia, após o aquecimento do composto lúteo, como mostrado em 9:



De acordo com essa estrutura, um dos átomos de cloro seria diferente dos demais por estar ligado diretamente ao átomo de cobalto, ao passo que os outros dois estão ligados aos átomos de nitrogênio. Para Jørgensen, o átomo de cloro ligado ao metal não teria capacidade de reagir com íons de prata, e isso explicaria os resultados observados experimentalmente.

Os argumentos de Jørgensen tinham embasamento científico (para a época), e por isso eram muito convincentes. Entretanto, em 1892 esse quadro começou a ser abalado com o surgimento de uma proposta radicalmente diferente, feita por Alfred Werner.

Estereoquímica e valência foram os dois pontos principais da proposta de Werner, que levaram a química a um novo patamar, praticamente remodelando a forma de pensar na química inorgânica. Na visão espacial introduzida por Werner, o íon metálico ocupa a região central, e passa a coordenar a entrada das moléculas denominadas ligantes, ao seu redor, como ilustrado na Figura 3. O íon metálico, ao exercer atração sobre os ligantes, os mantém firmemente presos ao seu redor. Essa atração, que também pode ser chamada de afinidade, foi pensada como uma forma de valência espacial que dirige a entrada e acomodação dos ligantes no composto.

Ao lado da valência primária, que seria dada pela carga do íon metálico central, Werner considerou a capacidade de coordenação dos ligantes ao redor do íon metálico central como uma segunda valência, flexibilizando e expandindo o conceito tradicional de valência fixa proposto anteriormente por Kekulé. Essa outra forma de valência passaria a ser a mais importante, principalmente sob o ponto de vista estereoquímico, pois responde pelo número de ligantes ao redor do

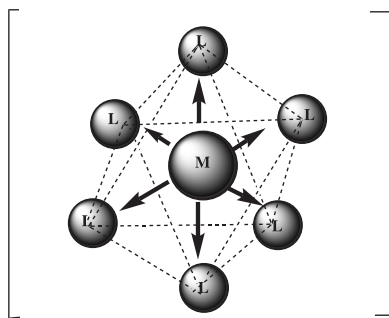


Figura 3. Modelo de coordenação de Werner: o íon metálico central atrai os ligantes ao seu redor, orientando a formação de uma esfera interna de coordenação, com geometria bem definida. Essa esfera é sempre representada entre colchetes

metal. Nessa proposta, o íon metálico central é cercado pelos ligantes, definindo a esfera interna de coordenação. Os ânions necessários para contrabalançar a valência primária podem ficar tanto dentro, como fora dessa esfera. No primeiro caso, participam normalmente da esfera interna de coordenação, como ligantes. No segundo caso, ficam soltos no espaço externo, que pode ser considerado uma segunda esfera, ou esfera externa de coordenação.

O primeiro passo que seria dado por Werner, para comprovar sua hipótese, foi distinguir entre os ânions ligantes que estão dentro ou fora da esfera de coordenação. Para isso, Werner fez uso das medidas de condutividade de forma criativa, construindo um quadro sistemático, no qual reuniu os dados de complexos correlatos de aminas e nitrito de cobalto(III), e também de aminas e cloreto de platina(IV),⁸ formando séries estequiométricas com variações bem definidas, como ilustrado na Figura 4.

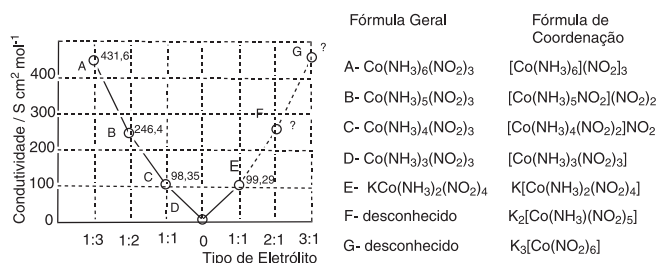


Figura 4. Variação da condutividade específica, ao longo da série estequiométrica de complexos de cobalto com amônia e nitrito, utilizada por Werner, para a diferenciação das esferas interna e externa de coordenação. Os compostos não conhecidos na época estão em interrogação

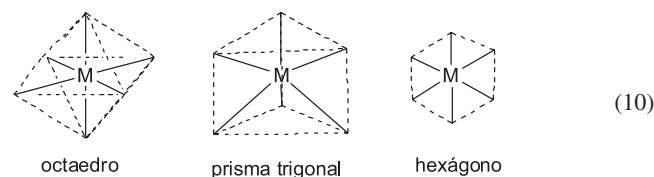
Na série estequiométrica, a presença de ânions ou cátions externos aumenta a condutividade dos complexos, formando degraus descendentes ou ascendentes, em função do número de espécies envolvidas. A graduação é bastante distinta, permitindo distinguir entre os complexos do tipo 3:1, 2:1, 1:1, neutro, 1:1, 1:1 e 3:1, envolvendo os cátions ou ânions existentes, respectivamente. Essa estratégia mostrou-se eficaz para estabelecer a natureza catiônica ou aniônica do complexo, e tem sido utilizada desde então, até o presente.

Nesse ponto, cabe destacar que o reconhecimento das esferas interna e externa de coordenação acabou tendo um grande impacto no desenvolvimento da química contemporânea. De fato, isso está refletido nos estudos mecanísticos conduzidos por Henry Taube (Prêmio Nobel de Química de 1983)^{9,10} e sua Escola, na metade do século passado, envolvendo as trocas de ligantes entre as duas esferas, bem como a troca de elétrons entre os centros metálicos.

O segundo passo a ser dado por Werner seria investigar a identidade e as características da esfera interna de coordenação, ou seja,

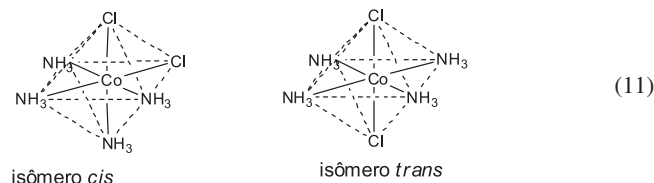
do próprio complexo. Para isso, Werner voltou-se para a estereoquímica e, felizmente, nessa tarefa, os complexos de cobalto ajudaram bastante, pelas suas características favoráveis, como estabilidade, inércia, solubilidade, cristalinidade e cromaticidade. Nesses estudos ficou claro sua enorme capacidade de percepção espacial, incluindo a facilidade de lidar com os elementos de simetria das moléculas, mesmo sem dispor da sistemática adotada atualmente com base na Teoria de Grupo.

Segundo Werner, as medidas de condutividade para o complexo lúteo $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ eram compatíveis com a fórmula $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$; portanto, com três íons cloreto não participando da esfera de coordenação. A estereoquímica esperada para o número de coordenação 6 poderia ser octaédrica, bipirâmide trigonal, ou hexagonal (10), porém tal diferenciação ainda não poderia ser feita com as técnicas disponíveis na época.



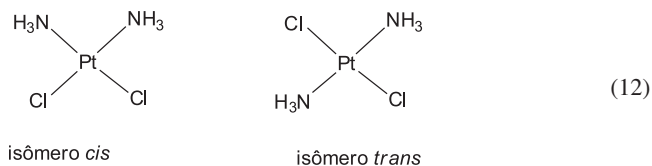
Para avançar nessa direção, Werner decidiu examinar os derivados desse composto, obtidos pela perda de uma ou mais amônias, por meio de aquecimento térmico controlado. Para o complexo *purpúreo*, $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$, as medidas de condutividade indicavam a fórmula $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, isto é, apresentando um íon cloreto coordenado ao cobalto, e dois íons fora da esfera de coordenação. Esse resultado explicaria perfeitamente o comportamento observado na precipitação seletiva de dois íons cloreto (da esfera externa) com íons de prata, fornecendo uma explicação alternativa para a hipótese levantada anteriormente por Jørgensen a favor da estrutura 9.

O aquecimento prolongado do complexo *purpúreo* levava à formação de um complexo de fórmula $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$, cuja medida de condutividade era coerente com $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$. Entretanto, Werner observou que esse composto admitia duas formas distintas, coloração verde (praseo) ou violeta (vióleo). A existência dessas duas formas foi atribuída ao fenômeno de isomeria geométrica, relacionado ao fato de os ligantes ocuparem posições não equivalentes na esfera de coordenação. No caso da estereoquímica octaédrica existem apenas duas possibilidades, representadas pelos isômeros 11, *cis* e *trans*.



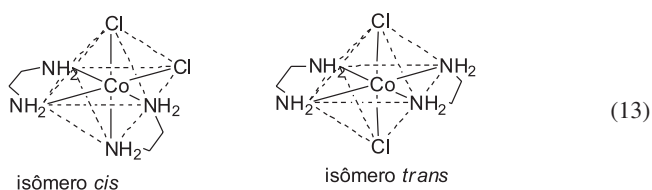
Essa constatação teve grande influência na sua decisão de propor uma estereoquímica octaédrica, pois nos casos alternativos de bipirâmide trigonal e do polígono hexagonal (10) eram esperados 3 isômeros. Werner, em todas suas tentativas, nunca obteve um terceiro isômero. Esses resultados foram se repetindo para outros complexos de cobalto(III) e de platina(IV), e deram sustentação para a estereoquímica octaédrica como sendo a dominante no caso do número de coordenação 6.

No caso do número de coordenação 4, as geometrias regulares esperadas corresponderiam ao tetraedro e o quadrado. Para os complexos do tipo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ eram conhecidos 2 isômeros, correspondendo às formas *cis* e *trans* de uma configuração quadrada (12):

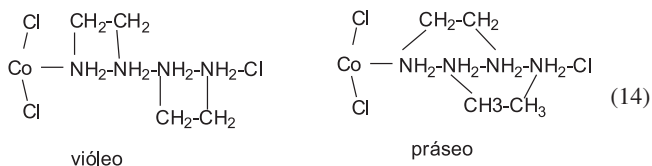


No caso do tetraedro não seria possível a existência de dois isômeros. Portanto, novamente, pelo isolamento dos possíveis isômeros dos complexos, Werner chegou até a sua estereoquímica. Assim, Werner fez da síntese química sua principal ferramenta para trabalhar a estereoquímica.

Avanços importantes foram conseguidos com os complexos de cobalto com etilenodiamina (en = NH₂CH₂CH₂NH₂), do tipo [Co(en)₃]Cl₃ e [Co(en)₂Cl₂]Cl. O primeiro admitia apenas uma forma geométrica, de coloração amarela. O segundo podia ser isolado em duas formas, correspondendo aos isômeros *cis* (violeta) e *trans* (praseo) compatível com a estereoquímica octaédrica (13):

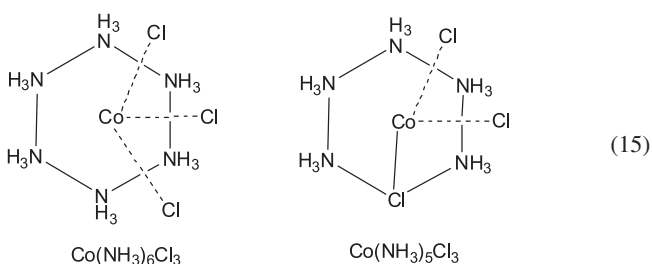


Esse fato já havia sido observado anteriormente por Jørgensen. Sua proposta estrutural para os isômeros violeta e praseo, mantinha a coerência com o modelo de cadeias e de valência fixa de Kekulé.



Ao contrário de Jørgensen, os trabalhos de Werner tiveram uma evolução admirável, com a exploração da estereoquímica na explicação do comportamento dos complexos. Suas idéias foram expostas no livro *Lehrbuch der Stereochemie*, publicado em 1904, tornando-se um marco histórico muito importante. Por isso, Werner é considerado o pai da estereoquímica moderna. No ano seguinte, publicou sua grande obra, *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganische Chemie*, que marcou o surgimento da Química de Coordenação, com uma nova abordagem da Química Inorgânica, incorporando novos conceitos de valência e visão estereoquímica.

Com sua nova visão, os trabalhos de Werner despertaram críticas de muito químicos tradicionais, como Jørgensen. Surgiram teorias alternativas, como as de Friend,⁵ que defendia uma estrutura cíclica para os complexos, formando anéis hexagonais de amônia, em cujo centro ficava o elemento metálico, como na estrutura 15.



Os trabalhos de Alfred Werner evoluíram do patamar de preparação e caracterização de isômeros geométricos, para a exploração

da isomeria óptica nos complexos. Para entender esse ponto, cabe lembrar que Louis Pasteur havia isolado pela primeira vez, em 1848, os isômeros ópticos do tartarato de sódio e amônio, a partir da separação manual dos seus cristais, demonstrando depois que suas soluções giravam o plano da luz polarizada, do mesmo ângulo, porém em sentidos opostos.

Werner, conhecedor dos trabalhos de Pasteur, utilizou um dos isômeros ópticos do íon tartarato como ânion externo (e agente de resolução), esperando que interagisse mais fortemente com uma das formas opticamente ativas do complexo de cobalto(III) com etilenodiamina, [Co(en)₃]³⁺; o que de fato aconteceu. Isso permitiu discriminar o isômero na mistura, por meio da sua cristalização seletiva ou fracionada. Empregando essa estratégia, em 1911, Werner conseguiu resolver os isômeros ópticos do complexo [Co(en)₂Cl₂]Cl, o que foi considerado uma grande façanha na época, e mesmo hoje, pelas dificuldades apresentadas.

Curiosamente, a existência da isomeria óptica dos complexos de cobalto não foi prontamente entendida, nem sua importância. Ela não era prevista pelos modelos de Jørgensen, ou de Friend e, por outro lado, como a atividade óptica estava presente em compostos de natureza biológica, essa propriedade era frequentemente vista como um atributo dos compostos orgânicos, sem qualquer relação com a estereoquímica. A única forma de acabar com essa dúvida seria sintetizando e resolvendo os isômeros ópticos de um complexo que não contivesse carbono. Esse foi, de fato, o último grande desafio aceito por Alfred Werner. Assim, em 1914, Werner resolveu os isômeros ópticos do complexo [Co{(OH)₂Co(NH₃)₄}₃]Br₆, fornecendo o primeiro exemplo de composto ópticamente ativo, sem carbono em sua constituição (Figura 5).

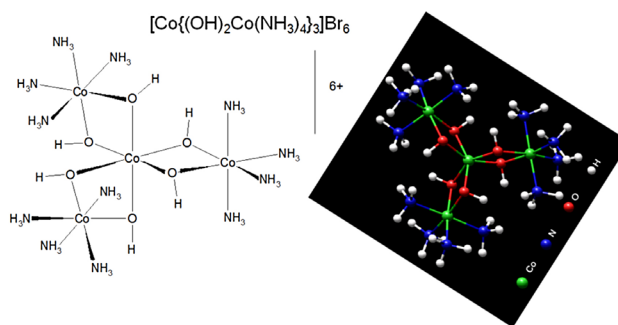


Figura 5. Representação estrutural do complexo [Co{(OH)₂Co(NH₃)₄}₃]Br₆, o primeiro composto de coordenação opticamente ativo, sem carbono em sua composição

A controvérsia Jørgensen-Werner

A vida de Alfred Werner fornece um retrato interessante dos problemas enfrentados na ciência e na academia. O surgimento de uma nova proposta ou teoria científica é frequentemente acompanhado de crises, muitas vezes com críticas e disputas exacerbadas, pois o antigo, ao dar lugar ao novo, condena ao descrédito as velhas hipóteses, e com elas seus autores e adeptos.

A nova teoria deverá, entretanto, sobreviver à análise provocativa, mostrando seus fundamentos irrefutáveis, sua reprodutibilidade ou coerência, e sua capacidade de previsão. O primeiro requisito não foi favorável a Werner, pois sua teoria se contrapunha a um modelo universalmente aceito, proposto por Kekulé. Justamente nesse ponto, seu primeiro adversário científico foi outro gigante da ciência, Victor Meyer, que postulava a formação de compostos pentavalentes com o nitrogênio, como o NH₄Cl, com todos os átomos de H e Cl ligados diretamente ao átomo de nitrogênio. O modelo de Werner apontava

para a formação do cátion NH_4^+ com os quatro átomos de H ligados ao nitrogênio central, em arranjo tetraédrico, e o ânion cloreto ocupando uma posição externa, sem interação direta com o nitrogênio.

A disputa mais acirrada, entretanto, ocorreu entre Alfred Werner e Sophus Mads Jørgensen (1837-1914), gerando uma controvérsia que se manteve ao longo de 1893 até 1907. Jørgensen era um químico dinamarquês bastante conceituado na academia, e pertencia a uma outra geração, cerca de 30 anos mais antiga que a de Werner. Tinha conceituada fama de cientista rigoroso e experiente, bem consolidado em suas pesquisas. Sabia usar com maestria o conhecimento e os modelos aceitos na época, e era bastante criterioso na utilização de medidas experimentais para deduzir ou comprovar suas hipóteses. Suas propostas eram sempre coerentes com as teorias científicas do seu tempo. Sob todos os aspectos, pode-se dizer que a conduta de Jørgensen era impecável, pois sua postura coincide exatamente com a que preconizamos na Ciência atual.

Werner, ao contrário, com o espírito criativo e arrojo típico dos jovens, ousou desafiar as teorias da época. Substituiu o conceito de valência fixa estabelecido por Kekulé pelo conceito de afinidade, e propôs que os compostos apresentam geometrias e arranjos espaciais bem determinados, em função dos números de coordenação envolvidos. Porém, na época, ainda não dispunha de ferramentas de determinação estrutural que permitissem comprovar suas hipóteses e, portanto, validar sua teoria.

Mesmo que os procedimentos de conduta científica favorecessem a Jørgensen, o volume de dados acumulados mostravam, cada vez mais, coerência, conferindo maior capacidade de previsão à teoria de Werner. De fato, a capacidade de previsão, principalmente de isômeros, foi o fator determinante para a aceitação da nova teoria.

Somente em 1907, depois de 14 anos de confronto, Jørgensen deixou de fazer oposição aberta à Alfred Werner. Mesmo assim, restavam algumas pendências a serem resolvidas, como sobre a origem da isomeria óptica. Na realidade, essas pendências continuaram pressionando Werner na busca de respostas, que realizou com êxito, em 1914, ao resolver os isômeros ópticos de um complexo totalmente isento de carbono (Figura 5).

A controvérsia Jørgensen-Werner ilustra duas condutas científicas bem distintas, que merecem reflexão. Geralmente, o aparecimento de uma nova teoria é facilitado quando não existe outra dominante, capaz de sufocá-la em sua origem. Esse, sem dúvida, foi o grande problema enfrentado por Alfred Werner. Porém, ao seu favor, estava o fato de que as grandes revoluções científicas sempre privilegiam as mentes jovens, mais desinibidas e sem medo de errar. E foi exatamente isso que aconteceu. A história ensina que é preciso ser crítico na experimentação e argumentação científica, porém, ao mesmo tempo, atento para o inexplicável e o imprevisível, pois lá pode estar o germe de uma nova teoria e a brecha para um novo avanço na ciência.

O sistema de nomenclatura de Alfred Werner

O desenvolvimento da teoria de coordenação também foi acompanhado de um novo sistema de nomenclatura, criado por Werner em 1897, em substituição à notação existente, introduzida por Morveau e Lavoisier, em 1782, e à nomenclatura de cores proposta por Frémy em 1852.^{6,7} A nomenclatura de Werner, cuja essência permanece válida até o presente, constitui a base da chamada nomenclatura de adição.¹¹ Nesse tipo de nomenclatura, os nomes são formados pela adição das partes, isto é, dos ligantes, segundo uma ordem pré-estabelecida, e terminando sempre com o elemento metálico. Atualmente, a ordem adotada para colocação dos ligantes é a alfabética. Foram introduzidas interminações, como **-o** (ou mais precisamente **-ido**, **-ito** e **-ato**),^{12,13} para ligantes negativos, e **-ato** para os complexos aniônicos. Da mesma forma, era incluída a indicação dos ligantes de ponte, a

discriminação dos isômeros estruturais e a especificação da carga do complexo, porém ainda sem mencionar os estados de oxidação, pois esse conceito só foi trabalhado por Latimer e depois C. K. Jørgensen, em épocas bem posteriores a Werner. Os princípios da nomenclatura de Werner, e suas terminologias, como ligantes, quelatos, monodentado, polidentado etc., permanecem em uso até o presente.

O Legado de Alfred Werner

Werner é um exemplo de cientista impetuoso e criativo, capaz de romper barreiras e tradições. Era uma pessoa muito sociável, gostava de jogar bilhar, xadrez e jogos de carta suíços. Passava seus dias de lazer nos Alpes. Tinha intensa atividade internacional, como membro de academias e conferencista convidado. Werner era um palestrante talentoso e entusiasta, com enorme capacidade dar explicações simples para problemas complexos. Produziu 173 artigos, um terço dos quais voltados para compostos orgânicos, e a maioria sobre compostos de coordenação. Destes, 52 trabalhos eram de sua própria autoria, e 75 publicados com colaboradores. Seus alunos mais destacados foram Jantsch, Karrer e Pfeiffer. Este último tem uma contribuição especial nesta última parte do artigo e, por isso, merece uma breve apreciação.

Paul Pfeiffer⁵ nasceu em 21 de abril de 1875, e estudou na Universidade de Bonn, onde teve aulas com Kekulé, antes de ingressar na ETH (1894) como discípulo de Werner. Doutorou-se em 1898, prosseguindo em sua carreira acadêmica, conquistando a Livre-Docência em 1901 e chegando a Professor Pleno na ETH em 1908. Pfeiffer foi um cientista brilhante, capaz de ampliar a visão espacial introduzida por Werner para os cristais, como o NaCl, sugerindo que estes seriam formados por unidades repetitivas do íon metálico (Na^+) com seus ligantes (Cl^-). Pfeiffer estendeu essa abordagem para outros cristais, como o diamante, blenda (ZnS), fluorita (CaF_2), anidrita (CaSO_4) e calcita (CaCO_3), incluindo os metais e depois os compostos orgânicos. Assim, por meio de Pfeiffer, Werner deixou sua contribuição para o conhecimento da estrutura dos sólidos, que teve enorme progresso após a descoberta da difração de raios-X por Laue e Bragg.

Alfred Werner (Figura 6) recebeu vários títulos honoríficos e condecorações, além do Prêmio Nobel de Química em 1913. Nesse ano já começava a apresentar problemas com a arteriosclerose. Em 1915 deixou de ministrar conferências, e em 15 de novembro de 1919 morreu com apenas 53 anos de idade.



Figura 6. Alfred Werner na época do Prêmio Nobel

Heinrich Rheinboldt

A genealogia de Alfred Werner, mostrada na Figura 2, conduz a um outro grande cientista e professor: Heinrich Rheinboldt (1891-1955).¹⁴⁻¹⁶ Esse notável mestre foi quem implantou o Curso de Química na recém-criada Universidade de São Paulo, e cuja história já foi bem descrita pelo saudoso Prof. Paschoal Ernesto Américo Senise.¹⁴ De fato, em seu livro, Senise descreve com propriedade, a trajetória de Heinrich Rheinboldt, (Figura 7) desde a sua chegada ao Brasil e a fundação da Universidade de São Paulo em 1934. Deixou entretanto uma lacuna, com a ausência de informações sobre a vida de Rheinboldt na Alemanha, e a sua genealogia científica. É esse elo perdido na história de Rheinboldt que está sendo focalizado nesta parte do artigo.

Como pode ser visto na Figura 2, a genealogia científica de Rheinboldt segue duas rotas distintas. Uma delas estabelece um vínculo direto com Alfred Werner, a partir de seu discípulo Paul Pfeiffer.⁴ A outra rota, que vem desde Stromeyer, passa por nomes importantes como L. Gmelin, e F. Wöhler, bem conhecidos na história da Química. Segue, depois por H. Limpricht, e H. von Pechmann, até chegar a Edgar L. W. O. Wedekind. Tanto Wedekind como Pfeiffer tiveram enorme influência na formação científica de Heinrich Rheinboldt; entretanto, paradoxalmente, ainda persiste a dúvida sobre quem teria sido seu orientador.



Figura 7. Heinrich Rheinboldt

A biografia de Heinrich Rheinboldt na Alemanha

Heinrich Rheinboldt nasceu em 11 de agosto de 1891, em Karlsruhe, Alemanha. Seu pai, Joseph Rheinboldt foi Ministro das Finanças e dos Transportes, e mais tarde atuou como Consul Geral da Alemanha em Zurique. Sua mãe, Edith Rheinboldt, era filha de Heinrich Caro (1834-1910), considerado o Criador da Indústria Química Moderna, por ter dado início à era da química dos corantes sintéticos, por meio de suas pesquisas que fizeram da BASF a grande potência mundial de seu tempo. Heinrich Caro foi, sem dúvida, a grande inspiração na vida de Heinrich Rheinboldt.

Em 1910, o jovem Rheinboldt ingressou no curso de Química e Geologia na Escola Técnica Superior de Karlsruhe, e depois transferiu-se para Universidade de Estrasburgo (Strassburg) na cidade ainda sob o domínio da Alemanha, atraído pela notoriedade de Johannes Thiele, diretor do Instituto de Química. Com sua morte em 1918, Thiele foi substituído por Edgar Wedekind, e Rheinboldt

foi contratado como Assistente nessa Instituição. Em 4 de dezembro de 1918, Rheinboldt obteve seu grau de doutor pela Universidade de Estrasburgo, com a tese “Estudos de adsorção em geis inorgânicos”. Foi a última tese defendida nessa Universidade, antes do fim da Primeira Guerra Mundial, quando Estrasburgo passou para o domínio francês. Pressionado pelas mudanças políticas, Rheinboldt retornou para sua cidade natal, contando com o apoio do Professor Carl Engler na Escola Técnica Superior de Karlsruhe, para continuar suas pesquisas. Em 1919 foi contratado como assistente do Professor Paul Pfeiffer, nessa mesma instituição. Rheinboldt permaneceu em Karlsruhe até 1922, quando Pfeiffer foi convidado para trabalhar em Bonn. O vínculo com Pfeiffer já era bastante forte, e Rheinboldt decidiu acompanhá-lo como seu assistente na Universidade de Bonn. Nessa trajetória, em 1923, Rheinboldt casou-se com Emmi, sua companheira por toda a vida.

Grande parte da história de Rheinboldt na Alemanha se perdeu durante a guerra, inclusive sua tese, restando poucas informações nos acervos das Universidades de Estrasburgo e de Bonn, após a “queima de arquivo” praticada pelo Terceiro Reich. Suas primeiras publicações científicas, datadas do período de 1914 a 1919, trazem o nome de E. Wedekind como primeiro autor. Todas dizem respeito à adsorção em geis inorgânicos, que foi o tema da sua tese de doutorado. Por outro lado, a publicação de 1914 revela que Rheinboldt já trabalhava com Wedekind desde o início de seus estudos em Estrasburgo. Assim, esses fatos apontam para Wedekind como seu orientador mais provável. Curiosamente, a última publicação de Rheinboldt com Wedekind é datada de 1923, após a sua tese. Nesta publicação, Rheinboldt aparece como primeiro autor.

Paul Pfeiffer, que havia sido o aluno favorito de Alfred Werner, também ganhou a preferência e respeito de Heinrich Rheinboldt. Pfeiffer pode não ter sido seu orientador, porém foi seu amigo e guia carismático ao longo de 14 anos na vida acadêmica, desde o início em Karlsruhe até Bonn. De fato, Rheinboldt dedicou sua obra mais importante, o livro “Chemische Unterrichtsversuche”,¹⁷ a Johannes Thiele, seu grande mestre em Estrasburgo, e a Paul Pfeiffer, pela convivência e cooperação científica.

Rheinboldt orientou 19 teses de doutorado na Universidade de Bonn, cujo registro foi gentilmente cedido pelo historiador alemão, Max Buschoff, e listado na Tabela 1. Seu primeiro aluno, e provavelmente o mais solícito, foi Otto Schmitz-Dumont (1899-1982). Com ele, Rheinboldt publicou vários artigos, mas a contribuição mais marcante está no livro de sua autoria. Entretanto, como um novo paradoxo, Schmitz-Dumont está ausente na sua lista de doutorados. Na realidade, esse foi o motivo que levou Max Buschoff a pesquisar a história de Rheinboldt na Alemanha.

Os registros indicam que Rheinboldt conquistou sua habilitação, como livre-docente, em 29 de fevereiro de 1924, quando ganhou o direito de orientar teses. Schmitz-Dumont foi seu orientando antes dessa data, e por isso Rheinboldt não podia figurar como orientador oficial. Essa incumbência foi transferida e aceita por Paul Pfeiffer, reforçando ainda mais os laços de amizade entre eles.

Em 3 de março de 1930, Rheinboldt ganhou o status de Professor (Pleno) de Química Inorgânica e Química Analítica na Universidade de Bonn. Em 6 de setembro de 1933, com a ascensão do nazismo, Rheinboldt foi destituído de suas funções, por causa de sua descendência, pelo lado materno, de Heinrich Caro, que era judeu. Foi um período extremamente difícil para Rheinboldt, pois a discriminação o impossibilitava de trabalhar em universidades ou empresas na Alemanha. Em 1934, Rheinboldt aceitou o convite brasileiro para vir a São Paulo e integrar o projeto de implantação da recém-criada Universidade. Sua história no Brasil já é bem conhecida.¹⁴⁻¹⁶ Agora, as duas fases, europeia e brasileira, somadas, permitirão compor a vida de Heinrich Rheinboldt.

Tabela 1. Relação de doutores formados e suas teses, sob orientação de Heinrich Rheinboldt na Alemanha*

Data	Nome	Título da Tese
27.02.1926	Fritz Jansen	Über die Reaction von Nitrosylchlorid mit aromatischen Aldoseimen
18.12.1926	Martin Dewald	Über die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Oxime
18.12.1926	Rudolf Kirberg	Über die Reduktionswirkung Grignard'scher Verbindungen
25.02.1927	Otto Diepenbruck	Über die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Mercaptane und Merkaptide
25.02.1927	Mariette Kircheisen	<i>Untersuchungen über das Auftauschmelzdiagramm</i>
30.07.1928	Reinhard Otten	<i>Untersuchungen über die Koordinationsverbindungen der Dexoxycholsäure</i>
30.07.1928	Richard Wasserfuhr	<i>I. Verbindungen von Nitrosylchlorid mit anorganischen Chloriden: II. Zur Reduktionswirkung Grignard'scher Verbindungen</i>
15.12.1928	Albert Lauber	Über das Molekülbindungsvermögen der Gallenstoffe
-	Kurt Schneider	Über das Verhalten von Schwefel zu Jodverbindungen
26.07.1929	Josef Arnold Bordo	<i>Lävoglucosan</i>
26.07.1929	Walther Massing	Über die Adsorption von Farbstoffen durch anorganische Gele
28.02.1930	Otto König	<i>Untersuchungen über Choleinsäuren</i>
28.02.1930	Ernst Lübke	Über Thionitrite
20.12.1930	Helmut Jakobi	Über die Bildung von Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung von Metallsalzen auf Grignardverbindungen
20.12.1930	Karl Schwenzer	<i>Die Reduktion anorganischer Halogenide mittels Magnesiums</i>
31.07.1931	Richard Boy	<i>Additionsverbindungen von Dioxan</i>
27.02.1932	Alfred Hessel	<i>Chemischer Untersuchungen im Hochfrequenzfeld</i>
29.07.1933	Herbert Schmittmann	<i>Dioxanate der Halide der Elemente der 2. Gruppe des Periodischen Systems</i>
25.02.1933	Friedrich Mott	Über das tertiäre Butylmercaptan

*Nesta lista está ausente Otto Schmitz-Dumont, o primeiro doutorando de Rheinboldt, porém oficialmente sob a tutela de Paul Pfeiffer. A segunda parte dessa lista, com os nomes dos doutores formados no Brasil pode ser encontrada no livro de Senise.¹⁴

Na Alemanha, Rheinboldt orientou 20 doutorados, incluindo Schmitz-Dumont, no período de 1926 a 1933, e publicou 84 artigos científicos, dos quais 37 como único autor. No Brasil, orientou mais 16 teses e publicou 95 artigos (1934-1955), alguns ainda remanescentes da fase europeia. Um fato impressionante a ser destacado é a ausência de interrupção na produção acadêmica de Rheinboldt, mesmo durante os primeiros anos de sua vida no Brasil. Seus trabalhos hoje cobririam as áreas de materiais, físico-química, química inorgânica, química orgânica, química analítica, história da química e ensino de química. Assim como Alfred Werner, Rheinboldt foi pioneiro na redação do primeiro manual de nomenclatura química em língua portuguesa, em 1937, o que é surpreendente, considerando sua condição de recém-chegado ao país.¹⁸ A título de registro histórico, cabe ainda acrescentar que, com o término da segunda guerra mundial e derrota do nazismo, o reconhecimento devido a Heinrich Rheinboldt foi resgatado oficialmente na Alemanha. Isso aconteceu por decreto, datado de primeiro de abril de 1951, concedendo-lhe o título de Professor Honorário da Universidade de Bonn, mesmo estando no Brasil.

Finalmente, dando sequência à genealogia já descrita, caberia colocar um discípulo de Rheinboldt muito especial, que foi Ernesto Giesbrecht. Considerado um dos principais responsáveis pelo desenvolvimento da Química Inorgânica Brasileira, Giesbrecht realizou seu pós-doutorado com Paul Karrer, ex-aluno de Werner, e Prêmio Nobel de Química em 1937. Sua biografia também já foi descrita e comentada em Química Nova.^{19,20} Com essa lembrança, chega-se ao fim deste passeio pela história de Alfred Werner e Heinrich Rheinboldt. Fica um registro importante dos grandes mestres, para conhecimento da atual e futuras gerações.

AGRADECIMENTOS

Este artigo é dedicado a Max Buschoff, historiador.

REFERÊNCIAS

1. Toma, H. E.; *Quim. Nova* **2005**, 28, 1134.
2. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1913/ acessada em Fevereiro 2014
3. *Adv. Chem. Ser. (Werner Centennial)*; Gould, R. F., ed.; ACS, Washington DC, 1967.
4. Ihde, A. J.; *The development of modern chemistry*; Harper & Row: New York, 1966.
5. Kauffman, G. B.; *Classics in Coordination Chemistry*, Dover Publications: New York, 1978
6. Frémy, E.; *J. Prak. Chem.* **1852**, 27, 95.
7. Frémy, E.; *Ann. Chim. Phys.* **1852**, 35, 227.
8. Toma, H. E.; *Química de coordenação, organometálica e catálise*, Ed. Blucher: São Paulo, 2013.
9. Toma, H. E.; *Ciência Hoje* **1983**, 2, 12.
10. Toma, H. E.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, 16, 1.
11. A. Werner; *Z. Anorg. Chem.* **1897**, 14, 23.
12. *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations*; Connelly, N. G.; Damhus, T.; Hartshorn, R. M.; Hutton, A. T., eds.; Royal Society of Chemistry, 2005.
13. Toma, H. E.; Ferreira A. M. D.; Massabni, A. M. G.; Massabni, A. C.; *Nomenclatura básica de química inorgânica*, Ed. Blucher: São Paulo, 2014 (no prelo).
14. Senise, P.; *Origem do Instituto de Química da USP, Reminiscências e comentários*, IQ.USP-SBQ: São Paulo, 2006.
15. Rheinboldt, H.; *Chemische Unterrichtsversuche*, Ed. Verlag von Theodor Steinkopff: Dresden, 1934.
16. Giesbrecht, E.; *Ciência e Cultura* **1955**, 7, 238.
17. Giesbrecht, E.; *Selecta Chimica* **1957**, 16, 5
18. Rheinboldt, H.; *Rev. Brasil. Chim.* **1936**, 2, 129.
19. Chagas, A. P.; Toma, H. E.; *Quim. Nova* **1991**, 14, 149.
20. Toma, H. E.; *Quim. Nova* **1996**, 19, 578.