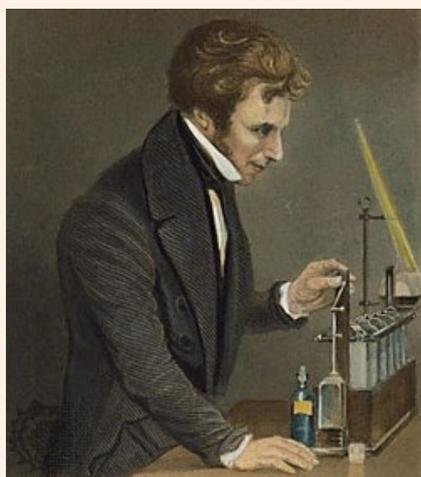
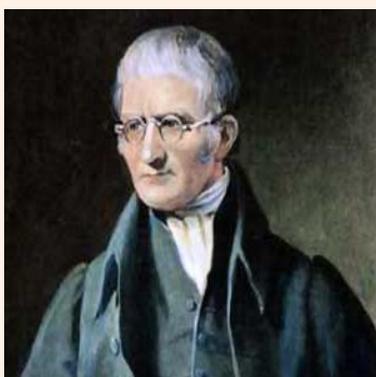




El siglo XIX en la Química

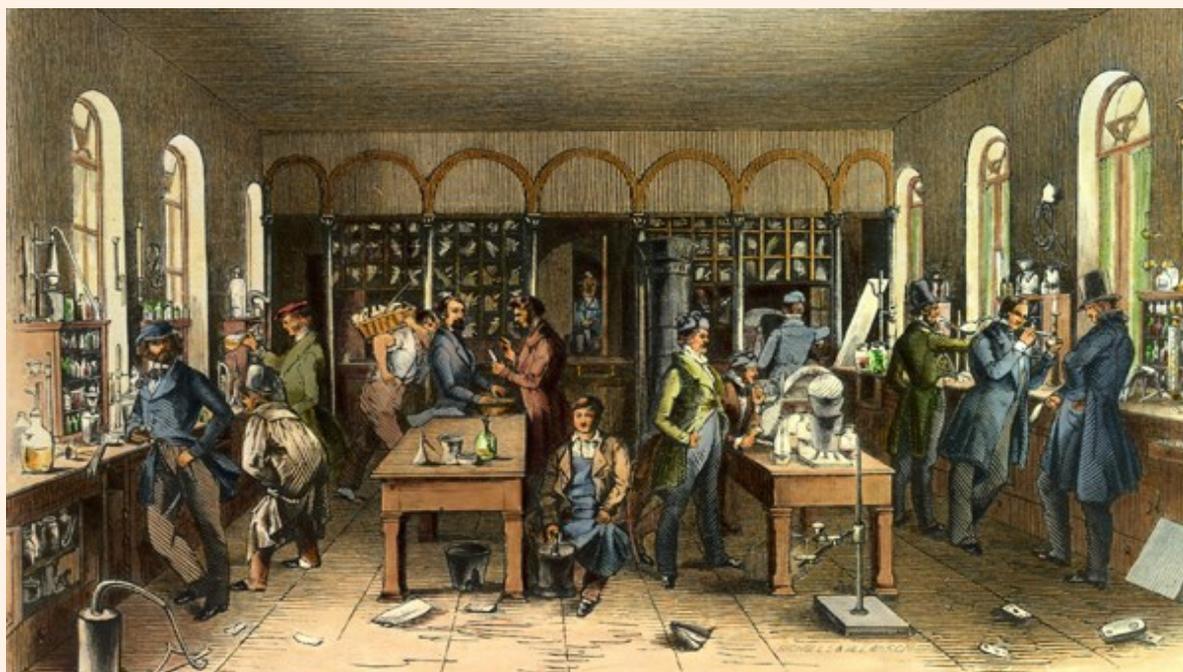


**MATERIAL DIDÁCTICO RECOPIADO Y
ELABORADO POR:
DULCE MARÍA DE ANDRÉS CABRERIZO**



ÍNDICE

Numeración	Epígrafe	Página
1	El gran siglo de la Química.	3
2	Las leyes de la combinación química.	6
3	Los albores de la Electroquímica.	10
4	Berzelius, el gran organizador de la Química.	12
5	El comienzo de la Química Orgánica.	15
6	La reforma química.	19
7	El sistema periódico.	25
8	La Química Orgánica desde 1860.	27
9	La aparición de la Química Física.	30
10	La Química Inorgánica en la antesala del siglo XX.	34
11	Actividades.	36





1. El gran siglo de la Química.

Al llegar el siglo XIX ya se había esclarecido el problema de la combustión, se aceptaba de manera general la necesidad de emplear métodos cuantitativos y se contaba con un método de nomenclatura claro y unívoco. Los químicos se dedicaron en los primeros años del siglo XIX a determinar la composición de los compuestos químicos inorgánicos y a estudiar la afinidad química. Más tarde acometieron el estudio de los compuestos químicos orgánicos, a la vez que se amplió el campo de la Química Inorgánica. En el siglo XIX se hizo una sistematización casi completa de las dos ramas de la Química, Orgánica e Inorgánica, por métodos puramente químicos.



Escena del siglo XIX en un gabinete de Química.

Una mayor aplicación de los métodos matemáticos y físicos al estudio de los procesos químicos condujo a la aparición de la Química Física. Los avances en Química Inorgánica, Orgánica y Física fueron independientes unos de otros y estas tres ramas químicas no empezaron a unificarse hasta bien entrado el siglo XX, gracias a los descubrimientos sobre la estructura atómica y las teorías sobre la naturaleza del enlace químico.

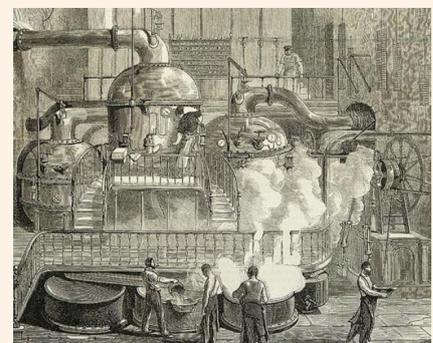


El gran Faraday en su laboratorio de Química.

Los logros en el dominio de la Química durante el siglo XIX pueden equipararse a los de cualquier otra ciencia en su más brillante época. En estos resultados influyeron varios factores:

1º: El primer cuarto de siglo fue de reorganización de las sociedades científicas y de la enseñanza de la ciencia, de sistematización de las ideas y de conocimientos. En aquellos años, la ciencia era completamente internacional, pues, la aparición de numerosas revistas científicas y la existencia de correspondencia entre los científicos aseguraban la rápida comunicación de hechos e ideas sin que interfiriera en ello el sentimiento nacionalista de cada país o nación. Así, por ejemplo, el gran químico inglés Humphry Davy pudo recorrer Francia en 1813 y visitar sus laboratorios, a pesar de que Inglaterra y Francia se encontraban en guerra.

2º: El reconocimiento del quehacer del químico como profesión independiente y la estrecha relación que hubo entre la teoría química y su aplicación técnica. De esta forma, los químicos no tuvieron ya que prepararse para médicos o farmacéuticos antes de poder dedicarse a la investigación química.



Trabajo en una industria metalúrgica del siglo XIX.

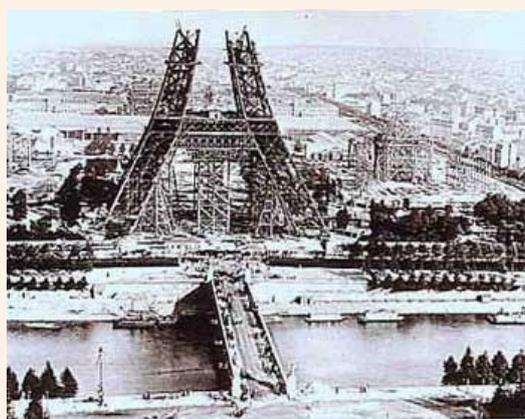
3º: Pero también hubo factores que influyeron desfavorablemente en el progreso de la Química y que impidieron la utilización plena de los descubrimientos que se iban haciendo.



El más importante fue el descuido de los químicos del cultivo de la Física. Hasta entonces no se había distinguido muy claramente la Física de la Química como dos ciencias independientes. Así, Boyle y Lavoisier fueron físicos en muchos aspectos, pero en el siglo XIX hubo una neta separación entre ambas ciencias.

Los químicos metidos de lleno en el descubrimiento de nuevos hechos que podían ser interpretados por teorías cualitativas y métodos cuantitativos sencillos dejaron de interesarse por los nuevos descubrimientos físicos y dieron de lado a las leyes matemáticas. A su vez, los físicos matematizaron su ciencia totalmente y, aunque empleaban materiales químicos, abstraían los caracteres

generales de las sustancias concretas con que trabajaban y creaban figuras de gases, líquidos o sólidos ideales. El retraso que produjo esta diversificación de objetivos no fue excesivo porque los químicos tenían que acumular una enorme cantidad de conocimientos de hechos y eso fue un trabajo de muchos años, pero es indudable que una colaboración entre físicos y químicos habría favorecido el trabajo de unos y otros. El desarrollo de la Química Física ha conducido a disminuir tal separación.



El Construcción de la Torre Eiffel en Paris, símbolo del desarrollo del acero.

A comienzo del siglo XIX había en Francia una gran cantidad de investigadores químicos, debido a la enorme reputación de Lavoisier y al brillante trabajo de hombres como Berthollet, Gay-Lussac o Dumas que sucedieron al gran genio de la centuria pasada y atrajeron a los estudiantes franceses y extranjeros a sus laboratorios. Pero no formaron escuela y no dejaron discípulos en número suficiente para reemplazarlos tanto en las actividades académicas como en sus laboratorios industriales.

Es posible que esto fuera consecuencia del fuerte centralismo que caracterizó a la ciencia francesa en este período: Todas las actividades importantes tenían que ser supervisadas por la Academia de Ciencias y solamente en París había laboratorios adecuados. Las mismas personas ocupaban varias cátedras en diferentes instituciones parisienses y las universidades provinciales no tenían fondos ni edificios para la investigación química; hombres de talento que hubieran podido trabajar en ellas, malgastaron sus esfuerzos intentando conseguir su traslado a París.

Por el contrario, los científicos alemanes estuvieron dispersos por todo el país, pues casi todos los estados alemanes por pequeños que fueran contaban con universidad propia desde el siglo XVIII por lo menos. Así se pudo contar con un numeroso grupo de químicos que hicieron investigación de base, poco especulativa, pero cada vez más necesaria para poder acometer el estudio de problemas más y más complicados.



Sesión del 18 de agosto de 1839 de la Academia de Ciencias de Paris.



Además, muchos químicos alemanes empezaron a buscar trabajo en las industrias que por entonces estaban en desarrollo, y de esta forma el estrecho contacto entre ellos y sus universidades de origen creó unas interrelaciones entre la Química Teórica y la Industrial que llevaron a Alemania a tener la hegemonía en la Química.

En Gran Bretaña tuvo su cuna la Revolución Industrial y esta nación durante el siglo XIX fue la primera potencia industrial, pero en ella la Química no jugó un papel relevante. En la Siderúrgica y en la Industria Textil se empleaban procedimientos químicos, pero pocas veces eran el resultado de una investigación sistemática, y primaba la tradición del científico aficionado que seguía sus propias líneas de trabajo sin tener en cuenta las corrientes que predominaran en el momento. Edimburgo, Manchester y Londres fueron los centros químicos más importantes donde los químicos se reunían con sus colegas para discutir los problemas de interés común. De estas reuniones salió la primera sociedad nacional de química, la Chemical Society de Londres que se fundó en 1841 y en 1847 empezó a publicar su Journal.



Chemical Society de Londres.

donde los químicos se reunían

En Rusia la actividad científica estaba en manos de la Academia de Ciencias de San Petersburgo, bajo control alemán en los primeros años del siglo. Pero a partir de entonces, las universidades rusas de provincias comenzaron a investigar por su cuenta, enviaron a los estudiantes al extranjero, que a su vuelta trabajaron en sus centros de procedencia, y así se produjo el florecimiento de la ciencia rusa en la segunda mitad del siglo.



Journal de la Chemical So-

En Suecia, el trabajo desarrollado por sus grandes químicos del siglo XVIII siguió dando sus frutos en el XIX, y así también encontramos grandes nombres en esta centuria. Al hablar de la Química sueca, no se puede olvidar su relación con el mundo alemán y es lógico que si en Alemania hubo un gran esplendor de la Química, también lo tuvo que haber en Suecia.

Para terminar esta panorámica sobre los países punteros de la Química en el siglo XIX, también es preciso citar a Estados Unidos, aunque durante la mayor parte del siglo, los esfuerzos humanos estuvieron atareados en la ocupación de nuevos territorios, por lo que dedicó poca atención a las actividades químicas y el trabajo científico se fue realizando poco a poco en las comunidades más antiguas de la costa atlántica y durante algún tiempo el centro científico fue Filadelfia. En 1876 se fundó la John Hopkins University siguiendo deliberadamente el modelo alemán y en ella comenzó la investigación química universitaria de este país.



Industria química del siglo XIX.



2. Las leyes de la combinación química.

La labor de Lavoisier proporcionó una sólida base teórica para el análisis cuantitativo. Pronto surgen los estudios que conducen a la denominada Ley de las Proporciones Definidas, piedra angular de la Química, pero a finales del siglo XVIII no fue debidamente apoyada por la experimentación y dio origen a la controversia entre los franceses Berthollet y Proust, que duró casi ocho años.

Joseph Louis Proust (1754-1826) sostenía que la composición porcentual de un compuesto químico era siempre la misma, independientemente de su origen, por el contrario Claude Louis Berthollet (1748-1822) afirmaba que los elementos químicos, dentro de ciertos límites, podían unirse en todas las proporciones. Al final Proust quedó dueño de la situación, porque cada vez que Berthollet suponía haber preparado una serie de compuestos químicos que representaban diversos grados de composición, Proust le demostraba que en realidad siempre se trataba de mezclas de sustancias, cada una de las cuales, en estado de pureza, mostraba una composición química constante. El experimento crucial que llevó a Proust a su ley fue el realizado en España en 1799, al demostrar que la composición del carbonato de cobre era siempre la misma, fuera cualquiera su método de obtención en la naturaleza o en el laboratorio: 5 partes de cobre, 4 de oxígeno y 1 de carbono. Hasta 1808 estuvo purificando y analizando diferentes compuestos químicos para apoyar su tesis de su famosa ley.

La derrota de Berthollet significó que tanto sus buenas contribuciones como las menos afortunadas quedaron desacreditadas, y por ello se prestó ya poca atención al equilibrio químico y a la acción de masas por un largo período de tiempo, que fueron sus aportaciones más importantes. Muy cerca de nuestras ideas modernas de equilibrio y reacción química reversible estuvo Berthollet, y si hubiese sido un poco más claro en cuanto a la importancia de la concentración y no de la mera cantidad, hubiera llegado muy cerca de la ley de acción de masas. En cualquier caso a finales del siglo XVIII y principios del XIX, la ley de las proporciones definidas era algo que el mundo de la Química necesitaba, y si se hubiera desacreditado en 1799, el progreso de la Química se hubiera retrasado seriamente. La ley de Proust ayudó a Dalton para que llegara a interpretar los elementos químicos como formados por átomos, con lo que se abrió el camino a la victoria final del atomismo.



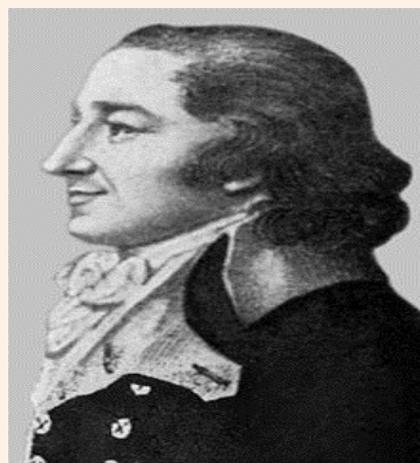
Proust fue uno de los fundadores del análisis químico. En 1789 se trasladó a España, donde ejerció la enseñanza y dirigió un laboratorio bajo la protección del rey Carlos IV. Regresó a Francia en 1808 y vivió retirado el resto de su vida. Su ley de las proporciones definidas fue básica para el desarrollo de la Química, aunque no fue aceptada totalmente hasta que el químico sueco Jöns Jakob Berzelius la apoyó en 1811. Proust también descubrió el azúcar de uva o glucosa. En 1816 fue elegido miembro de la Academia Francesa de Ciencias.



Claude Louis Berthollet.

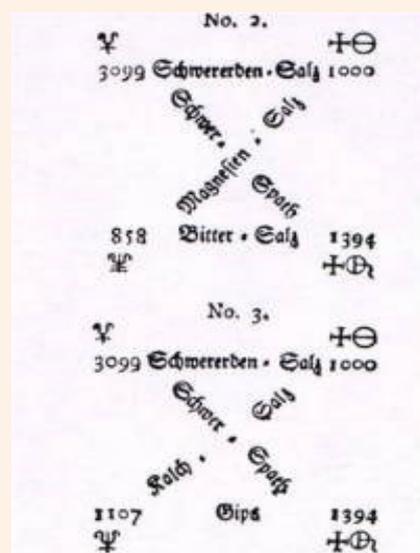


La Ley de las Proporciones Recíprocas se dedujo de los estudios del fenómeno de neutralización, iniciados antes de la controversia entre Proust y Berthollet, pero el honor de la sistematización de las observaciones sobre los fenómenos de neutralización hay que reservarlo para el alemán Jeremías Benjamín Richter (1762-1807), quien creyó que se podría medir la afinidad entre ácidos y bases por determinación de las cantidades de los diferentes ácidos que neutralizan una determinada cantidad de una base y viceversa. En 1792 publicó el primer volumen de su obra "Nociones de Estequiometria o Arte de Medir Elementos", con una tabla resumen en la que indicaba cuantas partes en peso (mejor dicho masa) de una serie de ácidos neutralizaban a 1000 partes de una serie de bases. La tabla de neutralizaciones de Richter fue la primera tabla de equivalentes químicos, aunque esta expresión se introdujo más tarde. Richter, aunque es el autor de la expresión estequiometria, su obra se divulgó muy poco por su estilo tan enrevesado.



Jeremías Benjamín Richter.

En 1802 el también alemán Ernst Gottfried Fischer (1754-1831) tradujo al alemán la obra de Berthollet sobre la afinidad química, otro de los importantes trabajos de este investigador francés, y le añadió la tabla de Richter, una vez simplificada y convertida en una tabla de cantidades de base que neutralizan o equivalen a 1000 partes de ácido sulfúrico, ácido tomado como patrón de referencia. Posteriormente agregó a la tabla las cantidades de ácidos que poseen la misma capacidad neutralizante que las 1000 partes de ácido sulfúrico, y la tabla resultante se convirtió en una lista completa de los pesos de todos los ácidos y las bases que se neutralizan y que, por tanto, son químicamente equivalentes.



Anotación de Richter para la reacción química.

Aunque ni Richter ni Fischer emplearon la palabra equivalencia, sus tablas son verdaderas tablas de equivalentes químicos o proporciones de peso (mejor dicho masa) en que se combinan las sustancias. Finalmente, es interesante observar que la mayoría de nosotros hemos llegado a nuestra concepción de la combinación de masas a través de la teoría atómica y de las leyes de los gases, mientras que históricamente estas relaciones se derivaron del estudio de los fenómenos de neutralización entre ácidos y bases, sin valerse de la teoría atómica y de ninguna hipótesis sobre la constitución fundamental de la materia.

Mientras tanto, en Inglaterra nos encontramos a John Dalton (1766-1844). Su gran contribución a la Química fue su obra "New System of Chemical Philosophy" de 1808, en la que desarrolla su teoría atómica. No fue el análisis químico el que le llevó a la hipótesis atómica sino la elucubración mental. Su pasión por la meteorología le llevó a sentir un especial interés por los gases y emprender en el laboratorio un estudio de sus propiedades.

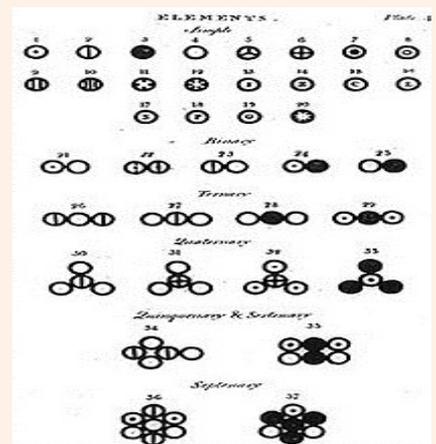


Para explicar las propiedades físicas de los gases admitió que los mismos debían tener átomos que sólo se diferencian en el tamaño. Consideró que los átomos habían de ser esferas densas, rodeados por una capa de calórico que hacía que se repelieran unos a otros, y que en cada sustancia los átomos son idénticos. En su sistema tenía gran importancia la diferencia de tamaño de los átomos de las distintas sustancias, que se traducía en diferencias de peso, por lo que quiso determinar los valores cuantitativos de esas diferencias y así comprendió que era importante determinar las proporciones en peso en que se combinan los elementos químicos, llegando a deducir lo que hoy llamamos Ley de las Proporciones Múltiples en 1803 y confirmada experimentalmente por Berzelius, que hacia 1812 había realizado ya un número tan grande de análisis afirmativos por lo que dicha ley fue aceptada por la mayoría de los químicos.



La ley de las proporciones múltiples de Dalton se deduce tan claramente de la hipótesis de Dalton, que éste ni siquiera la enunció de manera formal: Se limitó a utilizarla como parte del desarrollo de su teoría.

El descubrimiento de Dalton se reduce a: Los elementos químicos se combinan siempre en proporciones al peso, que son múltiplos de una unidad determinada. Se reconoció naturalmente que esta ley no podía ser explicada sino mediante la hipótesis de que la combinación se efectúa por átomos y que los pesos relativos de tales átomos debían ser simples, múltiplos o submúltiplos de los pesos de combinación obtenidos por Dalton o Richter. Puesto que el concepto de molécula es posterior es fácil suponer que los razonamientos de Dalton sufrieron numerosas críticas, no obstante con la publicación en 1808 del Nuevo Sistema de Filosofía Química quedó admitido que dos elementos químicos pueden formar entre sí más de un compuesto químico y que los átomos de los compuestos químicos están formados por átomos de los elementos químicos en diferentes proporciones. Clasificó los "átomos compuestos" (hoy moléculas) en binarios, ternarios, etc., según el número de átomos que los formaran, no según las clases de ellos.



Dalton representó los átomos mediante un grafismo intuitivo, que defendió hasta el punto de calificar a los símbolos alfabéticos de anticientíficos.

Dalton estableció la primera tabla de pesos atómicos y eligió como unidad el hidrógeno, por tanto, los pesos atómicos de Dalton eran múltiplos enteros del de hidrógeno. Sus cifras son aproximaciones, pero su intuición era acertada. En 1803 publicó su primera tabla de pesos atómicos, aunque sus valores cambiaron en posteriores versiones, pero el fundamento permaneció invariable. La teoría de Dalton aún cuando adolece de hipótesis arbitrarias como la de asignar la composición química del agua a HO en base a la hipótesis de que la composición de una sustancia debería ser la más sencilla posible, fue fecunda y proporcionó a los químicos conceptos nuevos: Suministró una base precisa del concepto del átomo frente a la antigua idea vaga, explicó de forma sencilla las leyes estequiométricas y sugirió que la representación esquemática de los átomos de una sustancia podría hacerse de manera que indicase su estructura real.



En Francia, Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850) comenzó en 1805 sus experimentos de la combinación química por volumen, examinando las proporciones volumétricas exactas en que se combinan el hidrógeno y el oxígeno bajo la influencia de la chispa eléctrica y en 1808 pudo expresar sus deducciones en la forma modesta de que las reacciones químicas entre los gases se efectúan en relación de simple volumen, y que cuando en tales reacciones químicas hay contracción, la disminución de volumen está en razón simple con los volúmenes de los gases originales, en síntesis, su Ley de Combinación de los Gases. La teoría atómica de Dalton no explicó la ley experimental de Gay-Lussac relativa a las reacciones químicas en las que participan gases, por lo que Dalton no la admitió, atribuyéndola a errores experimentales.



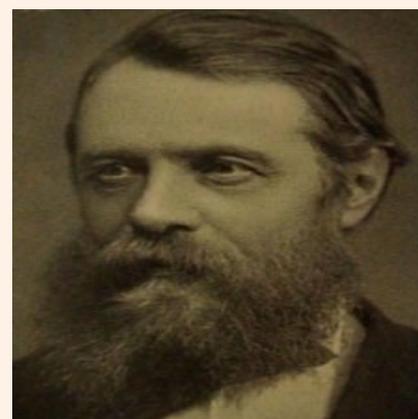
Joseph Louis Gay-Lussac.

Independientemente uno del otro, en 1811, el italiano Amadeo Avogadro (1776-1856) publicó un artículo enunciando su famosa hipótesis, demostrando que las discrepancias existentes entre la teoría de Dalton y la ley de Gay-Lussac se pueden solucionar introduciendo el concepto de molécula y afirman que a temperatura y presión fijas, volúmenes iguales de cualquier gas encierran el mismo número de partículas. Las ideas de Avogadro tuvieron poca atención por parte de sus contemporáneos, incluso tres años después que él, André Marie Ampère afirmó lo mismo, pero fue igualmente acogido con la misma indiferencia. Hay que esperar a 1860, cuando el también italiano Stanislao Cannizzaro (1826-1910) lee su brillante comunicado sobre "Un curso de filosofía química" en el famoso Congreso Químico de Karlsruhe, no comenzaron los químicos a comprender la importancia de las doctrinas enseñadas a Cannizzaro por su maestro Avogadro. Como consecuencia, la teoría atómica molecular no se desarrolló plenamente hasta cincuenta años después de Avogadro.



Amadeo Avogadro.

Avogadro fue el primero en realizar la distinción entre átomo y molécula. Para Avogadro la partícula más pequeña que puede existir en las combinaciones químicas es el átomo y el constituyente último que puede subsistir en estado libre es la molécula, la pena es que esta lúcida distinción pasó inadvertida en su época. Con posterioridad a los trabajos del gran Maxwell sobre el recorrido libre medio de las moléculas, el físico austriaco Johann Josef Loschmidt (1821-1895) calculó en 1865 el tamaño de una molécula de "aire", a este primer ensayo siguieron otros de Kelvin y Maxwell, llegándose así a la famosa constante física de $6,023 \cdot 10^{23}$, que en los países germánicos se conoce por número de Loschmidt, pero que en el resto del mundo lleva el nombre de otro precursor, no menos meritorio, el de Avogadro.



Johann Josef Loschmidt.



3. Los albores de la Electroquímica.

Apenas hubo Volta enunciado su teoría para describir los fenómenos de su pila, el alemán Johann Wilhelm Ritter (1776-1810) formuló otra teoría esencialmente química, llamando la atención al hecho del origen químico de la corriente eléctrica. En cualquier caso, Volta no admitió este origen y aparecieron dos escuelas, la física, que fundaba sus argumentos en el potencial que existe entre los metales de la pila, y la química, que sostenía que la corriente producía un fenómeno de oxidación-reducción, y que cuando la acción química cesaba, también terminaba el paso de corriente. Aunque los físicos contrarrestaban diciendo que la intensidad de corriente no tenía relación definida alguna con la reacción química que se producía en la célula electrolítica, y finalmente, que cuando se produce tal acción química, con frecuencia puede demostrarse que no se inicia sino cuando el circuito está cerrado y no puede, por consiguiente, ser causa de la corriente eléctrica, y en este estado de la controversia es cuando surge la figura de Davy.



Johann Wilhelm Ritter.

El inglés Humphry Davy (1778-1829) logró construir la batería eléctrica más potente de la época con 250 celdas y con ello consiguió separar los constituyentes de las sales alcalinas. Al ver que no podía conseguirlo por electrólisis de sus disoluciones acuosas, lo intentó a partir de las sales fundidas y obtuvo unos resultados espectaculares, que le llevaron en 1807 al aislamiento del sodio y del potasio a partir de sus hidróxidos y en 1808 la de los metales alcalinotérreos magnesio y calcio.



Humphry Davy. En 1798 ingresó en la Medical Pneumatic Institution para investigar sobre las aplicaciones terapéuticas de gases como el óxido nitroso (el gas hilarante). En 1803 fue nombrado miembro de la Royal Society, institución que llegaría a presidir en 1820.

Es el descubridor del boro a partir del bórax, fijó la relación correcta entre el hidrógeno y el cloro en el ácido clorhídrico, y explicó la acción blanqueante del primero por el desprendimiento de oxígeno en el agua. En 1815 ideó la conocida lámpara de seguridad de Davy para evitar las explosiones en las minas.

La labor electrolítica de Davy y otros como Berzelius y Gay-Lussac en estos primeros años del siglo XIX contribuyó a modificar la clasificación de los elementos químicos de Lavoisier. El término de ácido en la época de Lavoisier se correspondía con lo que luego se llamó anhídrido y el de base con el de óxido, además suponía que el constituyente esencial de los ácidos era el oxígeno, pero pronto Gay-Lussac en 1813 en un comunicado famoso dedujo que en algunos ácidos como el yodhídrico o el cianhídrico no contenían oxígeno. De esta forma, Davy sacó la consecuencia lógica de que el hidrógeno y no el oxígeno debe ser el componente esencial de los ácidos.

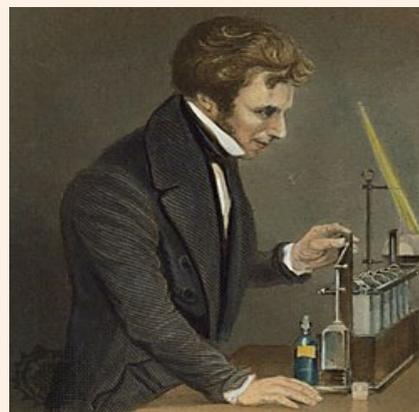


Desgraciadamente la fuerte influencia del pensamiento de Lavoisier entorpeció la general aceptación de esta idea y en su lugar, los científicos aceptaron la explicación sugerida por Gay-Lussac, que implicaba la creación de una nueva clase de compuestos químicos llamados hidrácidos para aquellos ácidos como el clorhídrico, yodhídrico y cianhídrico que no contenían oxígeno. Los nombres de estos ácidos en la forma actual lo recibieron en aquella época. Finalmente, las experiencias de Davy le llevaron a desarrollar la teoría de la afinidad química, pero en vez de comparar la afinidad química con la gravedad, la identificó con la electricidad, dando una explicación cualitativa de las descomposiciones electrolíticas por la acción de la corriente.

El inglés Michel Faraday (1791-1867) continuó la labor de Davy. Un estudio sobre el cloro le llevó al descubrimiento de compuestos clorados de cadena carbonada a partir de etileno. También descubrió el benceno, investigó nuevas variedades de vidrio óptico y llevó a cabo experimentos de licuefacción de gases. En el campo de la Química hay que resaltar, sobre todo, su contribución sobre el esclarecimiento de la electrólisis, pero, a diferencia de Davy, el trabajo de Faraday fue esencialmente cuantitativo. En 1832 enunció las dos leyes electrolíticas que llevan su nombre e introdujo muchos de los términos electrolíticos actuales.

Los resultados de sus experiencias le convencieron de la relación de la afinidad química y la electricidad, pero no se dio cuenta de que los electrolitos se disocian por el simple hecho de la disolución, pero reconoció al ion como la parte de una sustancia disuelta que lleva la corriente en la electrólisis; lo realmente importante es la clarividencia con que Faraday demuestra que siempre que se transforma un equivalente químico por efecto de la corriente interviene una cantidad definida de electricidad y, por supuesto, Faraday comprendió claramente que el origen de la corriente química es el resultado de la acción química de la pila o de la batería eléctrica. Aunque Berzelius no simpatizaba con estas ideas, los experimentos de Faraday fueron plenamente convincentes.

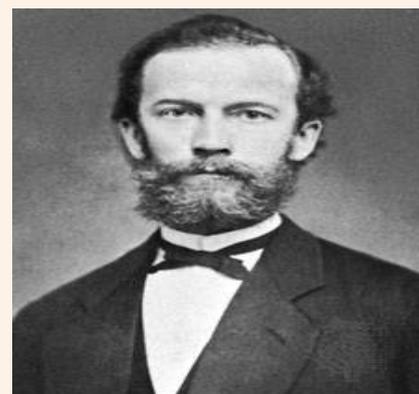
El alemán Friedrich Wilhelm Kohlrausch (1840-1910) investigó las propiedades de electrolitos (sustancias que conducen la electricidad en soluciones a través de la transferencia de iones) y contribuyó a la comprensión de su comportamiento. En 1874 demostró que un electrolito tiene una cantidad definida y constante de resistencia eléctrica y mediante la observación de la dependencia de la conductividad después de la dilución, pudo determinar las velocidades de transferencia de los iones en disolución.



Michel Faraday.

Tras asistir a algunas conferencias sobre química impartidas por sir Humphry Davy en la Royal Institution, Faraday le pidió que lo aceptara como asistente en su laboratorio.

Faraday entró en la Real Sociedad de Londres en 1824 y al año siguiente fue nombrado director del laboratorio de la Institución Real. En 1833 sucedió a Davy como profesor de Química en esta Institución.



Friedrich Wilhelm Kohlrausch.



4. Berzelius, el gran organizador de la Química.

Los grandes problemas químicos existentes en el inicio del siglo XIX son: a) Formulación de los compuestos químicos. b) Determinación de los pesos (masas) atómicos, distinguiéndolos de los pesos que se combinan. c) Determinación del constituyente esencial de los ácidos. d) Origen de la corriente galvánica y determinación del mecanismo de la acción electroquímica o electrolítica. e) Explicación de la afinidad química, con la posibilidad de deducir de ella alguna medida cuantitativa.

De todos estos problemas se ocupó el sueco Jöns Jakob Berzelius (1799-1848) y tuvo su opinión en todos, por lo que pasó a ser el organizador de esta ciencia.

En 1814 propuso modificar los símbolos de Dalton y emplear las iniciales de los nombres latinos de los elementos químicos, idea enteramente suya, con lo que creó un sistema de nomenclatura química que, en esencia, era una adaptación de la de Lavoisier a las lenguas germánicas.

En la cuestión de los pesos atómicos, adoptó como norma principal la suposición de que los pesos atómicos de los gases elementales son proporcionales a los pesos de volúmenes iguales en concordancia con la ley de Gay-Lussac, pero se opuso a la hipótesis de Avogadro y como seguidor de la obra de Lavoisier ensalzó también el papel predominante del oxígeno.

En 1819 apareció el trabajo de los franceses Pierre Louis Dulong (1785-1838) y Alexis Petit (1791-1820) sobre la relación entre los pesos atómicos y el calor específico .

También en el mismo año aparecen los estudios cristalográficos del alemán Eilhardt Mitscherlich (1794-1863), atribuyendo los fenómenos, ahora conocidos con el nombre de isomorfismo, a semejanzas en la composición química.

Llegado a este punto se puede afirmar ya que si se conoce la fórmula de un compuesto químico, los pesos atómicos de los elementos químicos constituyentes guardan relación con las cantidades de estos que entran a formar parte de él.

En 1826 Berzelius publicó su tabla de pesos atómicos a partir de los pesos de combinación y fue de una extraordinaria precisión y ello en una época en la que el análisis cuantitativo era aún muy rudimentario.



Jöns Jakob Berzelius.



Pierre Louis Dulong.



Eilhardt Mitscherlich.



La opinión de Berzelius sobre la clasificación y composición química de las sustancias era la del sistema dualista de Lavoisier, es decir, las sales son producto de adición binarias de ácido más base, y a su vez los ácidos son producto de adición binarios de metaloide y oxígeno y las bases de metal y oxígeno. La unión se efectuaba por pares. Con Berzelius las sustancias inorgánicas se clasificaron en elementos químicos, compuestos químicos binarios de elementos químicos (cloruros, sulfuros y óxidos) y sales, que a su vez podían combinarse nuevamente con los ácidos para dar sales ácidas, con las bases para dar sales básicas o con otras sales para dar otras sales neutras.

Durante la vida de Lavoisier este sistema dualista careció de explicación teórica adecuada, pero con el advenimiento del siglo XIX y la aparición de la fuerza eléctrica llegó la explicación para la teoría.

La explicación eléctrica de la acción química de Berzelius fue más mecánica que la de Davy y asignó a cada átomo dos polos, de los cuales se concentraba la electricidad positiva y en el otro la negativa. Para el mismo átomo, no obstante, la cantidad o intensidad de carga no tenía que ser igual en modo alguno, y así para Berzelius el oxígeno poseía un exceso de electricidad negativa, siendo éste el elemento químico absolutamente negativo y lo colocó en un extremo de una serie, cuyo otro extremo ocupaba el potasio. Entre ambos había otros elementos, negativos y positivos, según su posición relativa, hallándose el hidrógeno en o cerca del punto medio o neutro.

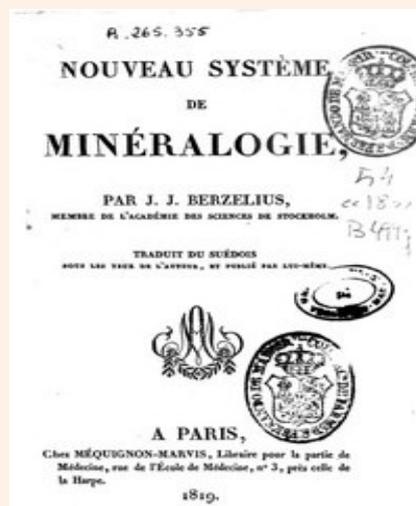
Esta explicación era una forma de la serie de potencial, derivada en este caso de consideraciones químicas. Así el azufre era positivo frente al oxígeno, y por lo tanto podía unirse a él para formar ácido sulfúrico, que a su vez en modo alguno era neutro, sino más bien negativo por su gran contenido en oxígeno.

La teoría tenía una limitación y era que la formación de compuestos ternarios no era posible. Las sustancias se unían unas a otras por cuanto eran positivas o negativas, y de aquí que esta unión se efectuase sólo por pares, y las sustancias visiblemente ternarias como el cianuro potásico, debían ser consideradas como formadas de un elemento químico con un compuesto químico binario. Esta teoría de la composición química que se acaba de bosquejar se adaptaba admirablemente a la explicación de todos los hechos hasta entonces conocidos, y lógicamente también incluye los relativos a la electrólisis y dominó el mundo de la Química por el año de 1820 y fue aceptada casi universalmente al proporcionar una explicación bastante satisfactoria de casi todas las reacciones químicas conocidas en el campo de la Química Inorgánica.



Estatua de Berzelius en Estocolmo.

como los del imán, sobre uno



Texto de química de Berzelius.



Hoy en día se encuentran vestigios de esta teoría en la fraseología utilizada, así se establecen ecuaciones químicas de oxidación y reducción, y muchos químicos anotan a la manera dualista los resultados obtenidos por el análisis siempre que se trate de minerales o sales orgánicas.

Berzelius como buen químico analista descubrió varios elementos químicos, siendo el más importante el silicio en 1824 y en 1830 Berzelius era la mayor autoridad química del mundo y su texto de química publicado en 1803 y reeditado cinco veces antes de su muerte se consideraba la última palabra.

Entre 1821 y 1848 publicó una revista anual de los avances de la Química, donde aportaba su juicio sobre el tema en cuestión, lo cual no fue siempre beneficioso debido a su autoridad y su opinión excesivamente conservadora, no obstante a Berzelius se le debe la introducción de muchos términos que hoy se usan, como catálisis, isómero o proteína.

Para finalizar esta época de la química escandinava no hay que olvidar al finlandés Johan Gadolin (1760-1852), que en 1788 demostró que un mismo elemento químico podía mostrar varios estados de oxidación, como en el caso del Sn (II) y Sn (IV) y describió la dismutación del estaño(II) en estaño(0) y estaño(IV).

En uno de sus viajes por Suecia le enseñan en 1792 una muestra de un nuevo mineral negro pesado que se encontró en una mina de la aldea sueca de Ytterby cerca de Estocolmo. Dicho mineral se denominó gadolinita en 1800 en su honor. Gadolin pensó, después de estudiar el mineral, que contenía una "tierra" nueva. En aquella época la palabra tierra se aplicaba a cualquier óxido insoluble en agua y resistente a la acción del calor. Los óxidos de calcio, silicio, magnesio y hierro, eran ejemplos de tierras muy comunes y la nueva tierra que descubrió Gadolin era mucho menos común y se dio a conocer como tierra rara. En el siglo siguiente, la tierra localizada por Gadolin resultó que contenía más de 12 elementos químicos diferentes que hoy se conocen como las tierras raras y dio trabajo para varias generaciones de químicos.

Gadolin consiguió aislar de su mineral un óxido, el trióxido de itrio, que fue el primer compuesto químico conocido de las tierras raras y su trabajo fue publicado en 1794. En 1797 fue nombrado profesor de Química en la Real Academia de Åbo, siendo uno de los primeros químicos que hicieron ejercicios en el laboratorio a los estudiantes e incluso permitió que los estudiantes utilizaran su laboratorio privado.



Casa de Berzelius.



Muestras de laboratorio del museo de Berzelius.

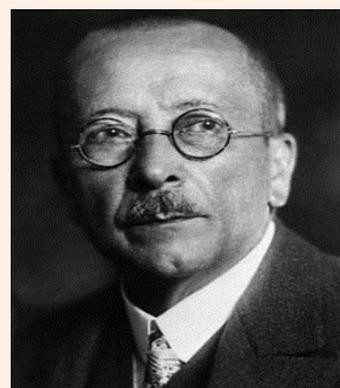


Johan Gadolin escribió el primer libro de textos anti-flogisto de Química en los países nór-



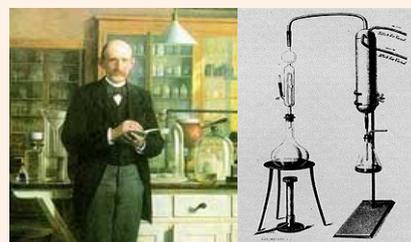
5. El comienzo de la Química Orgánica.

A principios del siglo XIX el conocimiento de los compuestos químicos del carbono está menos desarrollado que el de los compuestos minerales. La Química Orgánica se dividía en Química vegetal y animal y se conocían muchos compuestos químicos desde el punto de vista médico, pero apenas se prestaba atención al aislamiento de los mismos, pues se creía que era necesaria una fuerza vital especial para producir estos compuestos químicos orgánicos. En 1828 la misteriosa fuerza vital recibió su golpe de muerte cuando el alemán Friedrich Wöhler (1800-1882) sintetizó la urea, sin embargo ésta no fue la primera síntesis orgánica porque ya Scheele había hecho la del ácido oxálico a finales del siglo XVIII. Wöhler anunció enseguida su descubrimiento a Berzelius, quien dividía a la Química en dos clases, Orgánica o Inorgánica, según que tuviese su origen en ser vivo o no y, por tanto, era un acérrimo defensor de la fuerza vital, por lo que el gran sueco finalmente admitió la evidencia del alemán. La formación de la urea inspiró a otros químicos para tratar el problema de la síntesis orgánica a partir de la inorgánica, de ahí la importancia de esta síntesis en la historia de la Química.



Pregl inició sus investigaciones en la constitución química de los ácidos biliares de los animales y del ser humano. Para ello tuvo que idear y desarrollar métodos de microanálisis cuantitativo de sustancias orgánicas que le valieron la concesión del Premio Nobel de Química del año 1923.

El alemán Justus von Liebig (1803-1873) fue el impulsor del análisis orgánico pues dio el uso a la combustión orgánica prácticamente su forma actual. En 1831 perfeccionó su técnica de análisis hasta tal punto que de las medidas de CO_2 y H_2O que se formaban en la combustión, podía obtener una medida exacta del carbono e hidrógeno del compuesto químico original. Y a esta técnica el químico francés Jean Baptiste André Dumas añadió un método satisfactorio para la determinación del nitrógeno, a partir del ataque de una muestra mezclándola y calentándola con óxido de cobre en una atmósfera de dióxido de carbono. Los gases emanados de esta combustión se reducen en presencia de cobre y el nitrógeno molecular obtenido era luego determinado volumétricamente.

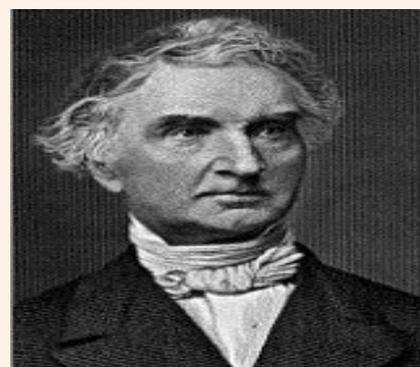


Kjeldahl en su laboratorio y original de su aparato para la determinación del nitrógeno.

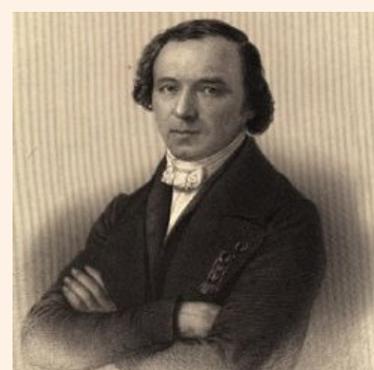
Los métodos de análisis cuantitativos de Liebig y Dumas permanecen casi intactos hasta el descubrimiento del austriaco Fritz Pregl (1869-1930) de los micrométodos de análisis, unos tres cuartos de siglo más tarde, aunque el danés Johan Kjeldahl (1849-1900) desarrolló un método que presentó en 1883 para la determinación de nitrógeno, que desarrolló a partir de 1881 en el estudio de la germinación de semillas de plantas para investigar su contenido en proteínas. Su método permite más allá de su inicial aplicación, una amplia variedad de determinaciones de proteínas de origen animal o vegetal. Este método es norma de referencia hasta el presente en análisis de alimentos para la determinación del contenido de proteínas y la técnica se llama método Kjeldahl.



Liebig, en la última mitad de su carrera, se interesó por la Bioquímica, examinó la sangre, la bilis y la orina. Ayudó a establecer el punto de vista de que el calor del cuerpo humano y la actividad vital provienen de la energía que se deriva de la oxidación de los alimentos en el interior del cuerpo, y declaró que los glúcidos o hidratos de carbono y las grasas eran el combustible del cuerpo. Al igual que Berzelius, Liebig creyó que la fermentación era un fenómeno puramente químico y que no implicaba vida. Consideró que el factor principal en la pérdida de la fertilidad del suelo era que las plantas consumían el contenido mineral de éste. Fue el primero en hacer experimentos con la fertilidad del suelo añadiéndole abonos químicos, en lugar de productos naturales, como el estiércol. Desgraciadamente, al principio, era de la opinión de que las plantas obtenían el nitrógeno que necesitaban de la atmósfera, como el francés Jean Baptiste Boussingnault (1802-1887) que demostró la fijación del nitrógeno atmosférico en plantas como los guisantes y las habas. Por esta razón Liebig no añadía compuestos de nitrógeno a sus abonos químicos y por lo tanto no tenía éxito. Por fin rectificó y el uso de abonos químicos ha multiplicado mucho la producción de alimentos y ha ayudado a reducir las epidemias por la eliminación de los montones de estiércol.



Justus von Liebig.



Jean Baptiste André Dumas, químico y hombre de Estado francés. Fue profesor de Química en la Escuela Politécnica (1835) y en la Soborna (1841). Después de la revolución de 1848, se involucró en la administración, convirtiéndose en ministro de agricultura y comercio (1849-1851), ministro de educación y secretario permanente de la Academia de Ciencias (1868).

Sus obras más notables son. Tratado de química aplicada a las artes, Lecciones sobre la filosofía Química y un gran número de Memorias sobre Química y Fisiología.

El francés Jean Baptiste André Dumas (1800-1884) contribuyó de forma notable al avance de la Química Orgánica. Así, ya en 1826 realizó un método para medir la densidad del vapor y en 1832 descubrió el terpeno cimeno y el antraceno en el alquitrán de hulla y el uretano en 1833. En 1834, Dumas con el también francés Eugène Peligot (1811-1890) descubren el radical metilo ($-\text{CH}_2-$) durante los experimentos con el metanol, al que llamaron espíritu de madera como si dicha sustancia fuese “vino de madera” y reconocen que el metanol difiere del etanol en un grupo metilo.

En esta época era opinión general entre los químicos que la teoría de los radicales, iniciada con Lavoisier, podría esclarecer la estructura de los compuestos orgánicos. Pero desde la primera teoría de los radicales como sustancias que preexistían en el compuesto químico y en cierto modo determinaban las propiedades del mismo e incluso debían ser capaces de existir en estado libre, el concepto evolucionó. En 1837, Dumas junto con Liebig publicó un trabajo en el que decía que en la Química Mineral los radicales son simples, pero en la Química Orgánica son compuestos, siendo esa toda la diferencia, por tanto las leyes de la combinación y de la reacción deben ser las mismas en ambas ramas de la Química en un intento de sistematizar la Química Orgánica en semejanza a la Inorgánica.



Pero ya entonces se conocían hechos que probaban que la Química Orgánica no era tan sencilla como ellos pretendían. El propio Dumas había anunciado en 1834 que los halógenos podían reemplazar al hidrógeno en los compuestos químicos orgánicos, separándose un volumen de hidrácido igual al del halógeno reaccionante, y llamó a esto ley de la sustitución (reacción de sustitución), que es su mejor contribución. En 1838 preparó ácido tricloroacético y mostró que sus propiedades derivaban de las de su matriz, el ácido acético. Siguió trabajando en esta serie de ácidos y le llevó a concebir en 1840 una teoría de los tipos, que en esencia es similar al concepto moderno de grupos funcionales, aunque el mérito de esta teoría fue disputada entre Dumas y su alumno Auguste Laurent.

Hay que decir también que Dumas no aceptó la teoría atómico-molecular, que en 1836 afirmó: “¿Qué nos queda de la ambiciosa excursión que nos hemos permitido por la región de los átomos? Nada, nada necesario, al menos. Lo que nos queda es la convicción de que la Química se ha extraviado, como siempre que, abandonando la experiencia, ha querido caminar sin guía a través de las tinieblas. Sí yo pudiera, borraría la palabra átomo de la ciencia, persuadido de que va más lejos que la experiencia, y en la Química nunca debemos ir más lejos que la experiencia”.

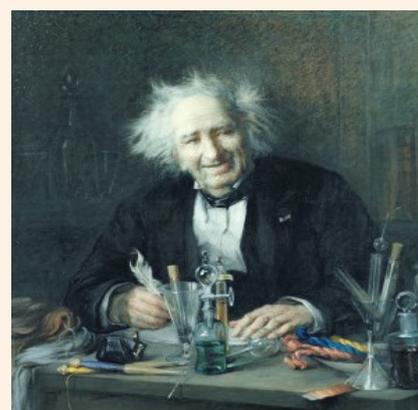
Dumas apoyó la hipótesis del inglés William Prout (1785-1850) de que todos los pesos atómicos deben ser múltiplos de números enteros del hidrógeno. En 1823, Prout descubrió que los jugos gástricos contienen ácido clorhídrico, y en 1827, propuso la clasificación de las sustancias alimenticias en carbohidratos, grasas y proteínas. En 1840, Dumas en colaboración con el belga Jean Stas (1813-1891) establecieron el peso (masa) atómico del carbono. Stas adquirió fama internacional determinando los pesos atómicos de los elementos químicos con una precisión no antes lograda, usando la masa atómica de 16 para el oxígeno como su estándar y sus resultados refutaron la hipótesis de Prout.

Por otro lado, el descubrimiento en 1817 del francés Michel Eugène Chevreul (1786- 1889) del alcohol cetílico a partir de esperma de ballena, llevó a Dumas en 1836 concebir la idea de una serie de compuestos químicos del mismo tipo, lo que fue formalizado más tarde en el concepto de serie homóloga por el también francés Charles Frédéric Gerhardt. Chevreul es conocido, sobre todo, por sus investigaciones sobre las sustancias grasas de origen animal, por su teoría de la saponificación y sus aplicaciones en la fabricación de bujías y jabones. También es el descubridor del colesterol y de los ácidos esteárico y oleico.



Panteón de la familia Dumas

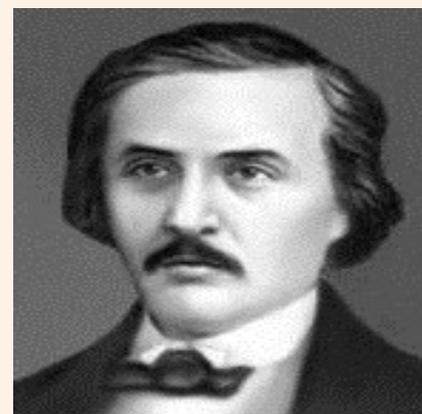
Dumas era a la vez un experimentalista prolífico y un importante teórico y participó de forma vigorosa en las muchas controversias de la Química Orgánica de ese momento. Así, originalmente fue un exponente de la teoría que consideraba que el alcohol etílico (etanol) y el éter dietílico derivaban del hidrocarburo eteno por la adición de una o dos moléculas de agua, respectivamente. Sin embargo, se convirtió en 1837 a la teoría radical.



Michel Eugène Chevreul.



Charles Frédéric Gerhardt (1816-1856) es reconocido por su trabajo de la reforma de la notación para las fórmulas químicas entre los años 1843 y 1846. En 1853 sintetizó el ácido acetilsalicílico, al que más tarde se le llamará aspirina. La firma farmacéutica alemana Bayer patentó en 1899 la marca "aspirina", por lo que se considera a menudo como inventor de este medicamento en 1897 a su químico alemán Felix Hoffmann (1868-1946), pero éste en realidad se inspiró de los resultados de Gerhardt para crear una versión menos cara y más fácilmente obtenible a escala industrial. Hoffmann utilizó lo que Gerhardt había hecho, mejoró la síntesis y encontró sus propiedades terapéuticas.

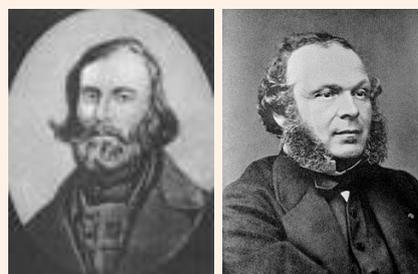


El discípulo de Dumas, Auguste Laurent (1807-1853) estudió sistemáticamente la reacción de sustitución y entre 1835 y 1840 expuso repetidamente la hipótesis de que los hidrocarburos constan de un radical fundamental del que se pueden obtener diversos radicales derivados mediante reacciones de sustitución, y donde los radicales derivados tenían esencialmente las mismas propiedades que los fundamentales de los que derivaban.

Esto contradecía la teoría dualista de la afinidad química: el cloro era negativo y el hidrógeno positivo y no podía sustituir el uno al otro en un compuesto químico sin que variasen mucho sus propiedades. Berzelius, apoyado por Dumas, se opuso a Laurent, pero éste formuló una teoría unitaria que llamó del "núcleo" porque creía que toda sustancia tenía un núcleo, al que se unen los diferentes radicales, formándose así familias de sustancias con ciertas semejanzas. Cuando, más tarde, Dumas aceptó la teoría unitaria, la llamó "de los tipos", afirmando que existen en Química Orgánica ciertos tipos que permanecen invariables, incluso cuando el hidrógeno que contienen es reemplazado por volúmenes equivalentes de cloro, bromo o yodo. Los tipos moleculares se extendieron hasta la Química Inorgánica. Así, por ejemplo, el agua se puede considerar como formada por átomos de hidrógeno que rodean al átomo de oxígeno, que es el núcleo. Si se sustituye un átomo de hidrógeno por un grupo metilo, etilo, etc. se forman los alcoholes, entre cuyos miembros se puede considerar al agua. En 1848 el francés Adolphe Wurtz (1817-1884) explicó las aminas primarias alifáticas como tipos resultantes de la sustitución en el amoníaco y la teoría de los tipos gozó de una gran popularidad, pero para resolver correctamente el problema de la estructura molecular aún había que aclarar cuál era la disposición de los átomos dentro de los radicales. En sus investigaciones, Wurtz se especializó en las reacciones de hidrocarburos, dando lugar a la reacción que lleva su nombre.

Gerhardt conocía el ácido salicílico del sauce, ya utilizado en decocción por Hipócrates para aliviar el dolor 400 años antes de Cristo, pero no estudió las de su derivado, el ácido acetilsalicílico, del que Bayer precisó las propiedades analgésicas y antiinflamatorias.

Hoy, se producen cada año 50.000 toneladas de aspirina en el mundo, es recetada incluso en cardiología y ciertas investigaciones señalan su eficacia en la prevención del cáncer del colon. Potencialidades insospechadas para Gerhardt en 1853, que murió en 1856 de una peritonitis aguda, cuando tenía 40 años de edad.



Laurent a la izquierda y Wurtz a la derecha.



6. La reforma química.

Los trabajos del escocés Thomas Graham (1805-1869), famoso en primer lugar por comenzar en 1829 el estudio de la difusión de los gases, lo que le condujo al descubrimiento de su famosa ley y a sentar los fundamentos del fenómeno de la ósmosis y, por tanto, a ser considerado como el fundador de la química coloidal. En segundo lugar, hay que citar sus importantes estudios de 1833 sobre el ácido fosfórico que le llevaron a la conclusión de que en este ácido lo esencial es el contenido de agua. Por consiguiente, para él un ácido no era ya lo que a los ojos de Lavoisier y Berzelius, el óxido de un metaloide, sino más bien el compuesto de ese mismo óxido con cierta cantidad de agua a la que denominó básica. Las conclusiones de Graham no abren ninguna brecha en la teoría sobre los ácidos, lo único que aportó es que el "agua básica" desempeña ahora un papel de componente positivo. Liebig y Dumas en 1837 dan una extensión al trabajo de Graham al estudiar los ácidos orgánicos polibásicos (con más moléculas de agua) y la conclusión fue evidente: desechar el papel fundamental del oxígeno en la constitución de los ácidos, reemplazándolo por el del hidrógeno.



Universidad de Glasgow (Escocia), fundada en 1451. Es una universidad de renombre por la calidad de sus estudios y por la investigación y en donde trabajó Graham, Lord Kelvin y James Black.

Se recordará que Davy dio anteriormente un paso en el mismo sentido, pero la oposición de Berzelius limitó su aplicación a la idea de aquellos ácidos de los que sabía que no contenían oxígeno. Finalmente Liebig distinguió tres tipos de agua: agua básica, agua de cristalización y agua hidrato (para caracterizar el agua básica de sales ácidas). Aunque Berzelius protestó enérgicamente contra Liebig, las opiniones de éste último se impusieron y aun cuando los químicos siguieron formulando por largo tiempo al modo antiguo: oxácidos, hidrácidos, etc., pero fue más por costumbre que por convicción.



Debe recalarse que estos descubrimientos no eran absolutamente incompatibles con la concepción dualista de los ácidos y de las sales (formados por dos partes). Pero el desarrollo de la idea de que los compuestos orgánicos están contruidos sobre tipos unitarios y relacionados unos con otros por sustitución fue calando poco a poco en el ambiente de la Química y la palabra sustitución se puso de moda, con lo que comenzó a definirse las sales como ácidos donde el hidrógeno se sustituye por un metal. El siguiente paso lo da Gerhardt al no atribuir ningún carácter eléctrico a los radicales ni existencia real fuera de los compuestos químicos orgánicos y clasificó a los compuestos químicos orgánicos mediante disposiciones en series, como ya se ha analizado.

En los laboratorios se hace imprescindible el uso de balanzas de precisión. En el siglo XIX comienzan a construirse balanzas de brazos cortos como esta, con las que es posible realizar medidas rápidas y precisas, al acortar la amplitud de las oscilaciones de la cruz.



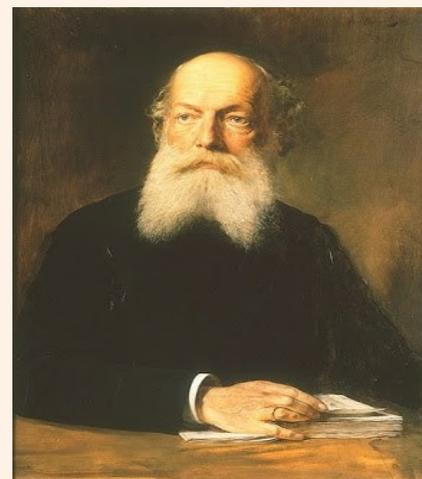
Mientras tanto, en Inglaterra Edward Frankland (1825-1899) expone su teoría de la valencia en 1852 al considerar que las fórmulas de los compuestos químicos inorgánicos tienen relación con la simetría de su constitución, indicando que el poder de combinación de un elemento químico se satisface siempre con el mismo número de átomos de otro elemento químico con el que se combina. Dicho poder de combinación acabó llamándose valencia y, lógicamente, en aquellos tiempos la idea de la valencia no tuvo un gran valor, al no poderse establecer los principios para determinar la valencia real de un elemento químico dado, por consiguiente es natural que la idea no fructificase hasta años más tarde.



Edward Frankland.

En este punto aparece otro importante químico alemán llamado Friedrich August Kekulé (1829-1896), su opinión de un radical era la de un residuo que queda sin atacar en una descomposición dada y, por tanto, en una misma sustancia según sea el modo de ataque químico podremos tener diferentes radicales.

Kekulé fue el principal impulsor de la teoría de la estructura química entre 1857 y 1858, que procede de la idea de la valencia. En 1857 demostró que en el metano se puede hasta sustituir cuatro hidrógenos por cuatro cloros (tetravalencia del carbono), indicando que cuando se reemplaza el hidrógeno de un metano, el carbono e hidrógenos remanentes constituyen un radical cuya capacidad de unión aumenta en uno. Asimismo llegó en 1858 a la conclusión de que en los hidrocarburos cuando entran varios átomos de carbono, estos se relacionan entre sí formando largas cadenas, lo que facilitó la comprensión de los compuestos orgánicos. Esta idea, que parece hoy axiomática, fue en su tiempo extraordinariamente original, y una vez comprendida dio la clave de la constitución de todos los compuestos químicos orgánicos.



August Kekulé.

Para los químicos orgánicos, la teoría de la estructura química de Kekulé supuso una revolución y el campo de la Química Orgánica se desarrolló de forma explosiva a partir de este punto. No sólo arrojó luz sobre la estructura de los compuestos químicos orgánicos, sino que permitió pensar en una nueva organización del trabajo de análisis y de síntesis de nuevos compuestos orgánicos.

En 1861, Kekulé publicó el primer tratado que existe sobre la química de los compuestos químicos del carbono "Lehrbuch der organischen Chemie", en donde están contenidos los fundamentos de la Química Orgánica Moderna, de forma que la teoría del dualismo electroquímico quedó hundida al no haber sabido explicar acertadamente las reacciones químicas de la Química Orgánica. Lenta y laboriosamente y a través de las etapas de la teoría del tipo fue abriéndose paso en la Química Orgánica la teoría unitaria, que pasó a ser, a su vez, la teoría relevante.



El trabajo más conocido de Kekulé se centró en la determinación de la estructura cíclica o anular del benceno. En 1865, Kekulé publicó un artículo en francés en el que sugería que la estructura del benceno contiene un anillo de átomos de carbono de seis miembros con enlaces simples y dobles alternados y al año siguiente, publicó un artículo mucho más extenso en alemán sobre el mismo tema, lo cual fue de gran importancia para el posterior desarrollo de la síntesis de los colorantes.

En cualquier caso, la Química Orgánica prestó un gran servicio a la Química en general en el campo de la teoría atómica, así:

- La preparación que hizo el inglés William Williamson (1824-1904) en 1850 del éter etilmetílico fue la primera en demostrar químicamente que el agua no podía tener fórmula más simple que la de H_2O .
- La labor de Wurtz sobre las aminas demostró que el amoníaco debía ser NH_3 .
- Los trabajos de Kekulé fijaron la fórmula del metano en CH_4 .

Cuando se estudiaron las densidades de vapor de todos estos compuestos químicos se demostró que las ideas de Avogadro eran adecuadas y la hipótesis de Avogadro quedó rehabilitada. Ello fue en el Congreso celebrado en septiembre de 1860 en la ciudad alemana de Karlsruhe.

En la primera mitad del siglo XIX, las medidas cuantitativas eran difíciles de realizar con la precisión adecuada y era difícil conseguir fórmulas definitivas de los compuestos químicos. La dificultad se encontraba en la falta de acuerdo respecto a las masas atómicas de los elementos químicos y por ello no podía conocerse nada acerca de la formulación de los compuestos químicos. Así, para algunos H_2O_2 era la fórmula del agua y para otros la del peróxido de hidrógeno, o C_2H_4 era la del eteno mientras para otros era la del metano. Apenas había un compuesto químico que estuviese representado de una forma uniforme en todas partes.

Estas dificultades para conseguir fórmulas definitivas para los compuestos químicos provocaron que muchos químicos se decantaran por el estudio de los gases para sustituir las relaciones de masas por volúmenes. Todo ello hacía que hubiera una gran confusión entre masa atómica y masa molecular, utilizando cada autor el concepto de masa (peso entonces) que mejor se ajustaba a sus interpretaciones. Muchos de los conceptos químicos, tales como las ideas de valencia y estructura química, estaban mal definidas, siendo, en este sentido, muy significativas las palabras de Kekulé: "Todas las llamadas concepciones teóricas eran meros puntos de vista probables o convenientes".



Caricatura sobre el descubrimiento de la estructura de la fórmula del benceno.

La fórmula empírica del benceno, C_6H_6 , se conocía desde hace tiempo, sin embargo, su estructura altamente insaturada estaba aún tratándose de determinar. El escocés Archibald Scott Couper (1831-1892) en 1858, y Joseph Loschmidt en 1861, sugirieron posibles estructuras que contenían múltiples enlaces dobles o múltiples anillos, pero el estudio de compuestos químicos aromáticos se encontraba en sus primeros años, y aún existían muy pocas evidencias que ayudaran a los químicos a decidirse por alguna estructura en particular.



Además de la dificultad para asignar formulas químicas a los compuestos químicos, otro problema que existía para acoger las ideas ciertas de Avogadro era la falta de una teoría conceptual adecuada, como la cinética, que permitiera dar un marco conceptual a todo el desarrollo de las partículas y los gases. A todo esto se unía la confusión existente sobre los conceptos átomo y molécula, por lo que era necesario establecer criterios comunes que permitieran avanzar en el desarrollo de la Química.

El Congreso de Karlsruhe fue el primer Congreso Internacional de químicos, que se convocó con la importante misión de poner orden en el caos al que habían llegado los químicos de la época y su forma de organización se ha mantenido hasta ahora.

Este evento científico no solo permitió dilucidar trascendentes cuestiones que confundían a los químicos de la época de las diferentes escuelas, sino que puso orden en esta ciencia para poder avanzar en menos de una década en la formulación moderna de la tabla periódica de los elementos químicos.

Resultó de vital importancia la aportación en el mismo de jóvenes químicos, algunos de ellos alejados de las grandes escuelas, que enfocaron las cuestiones que habían detenido el progreso de la Química de una forma distinta e innovadora.

Durante los días 3, 4 y 5 de septiembre de 1860, se reunieron destacados químicos con la intención de resolver sus diferencias en relación a conceptos básicos como los de átomo y molécula y aceptar una nomenclatura racional. El encuentro tuvo lugar en la sala de reuniones de la Cámara Segunda de la capital del pequeño Gran Ducado de Baden, amablemente cedida por el Archiduque de Baden. Por todo ello no es exagerado decir que la Química Moderna comenzó en 1860 en la ciudad de Karlsruhe.



Karlsruhe durante el Congreso de Químicos.

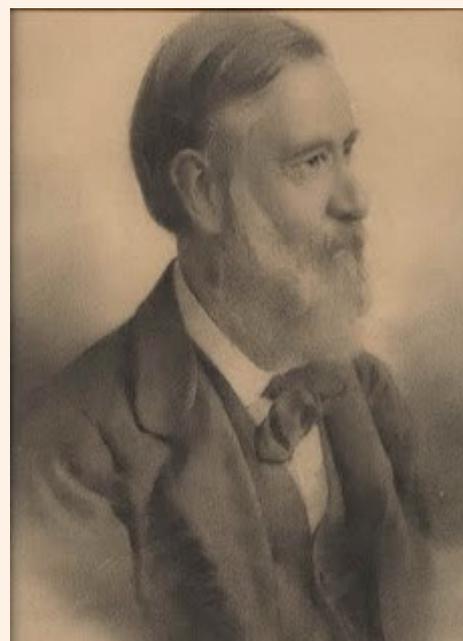
A mediados del siglo XIX, las animosidades personales entre los químicos eran muy grandes, llegando incluso al acoso personal entre los defensores de doctrina contrarias. Este fue el caso de la persecución contra dos químicos franceses: Laurent y Gerhardt. Era pues insostenible el nivel de disputa y confusión, por lo cual, finalmente, Kekulé, Wurtz, y Karl Weltzien convocaron el Congreso de Karlsruhe.



La idea del Congreso fue del profesor de Karlsruhe August Kekulé, quien con esta llamada a los químicos europeos prestó un gran servicio al desarrollo de esta disciplina científica. Pero sin la ayuda de Adolphe Wurtz y de Karl Weltzien, el Congreso no hubiera sido posible. A finales de marzo de 1860, Kekulé y Weltzien se reúnen con Wurtz en París, donde el último era profesor de Química, para definir el plan a seguir para llevar a cabo el encuentro. Una circular fue enviada a los químicos más destacados preguntándoles si querían participar en el evento. La respuesta fue positiva, se decidió fijar la fecha del congreso y Weltzien envió el anuncio a los interesados.

Es curioso destacar que esta información fue enviada en inglés, francés y alemán. Esta última circular iba acompañada con el nombre de 45 destacados químicos, entre cuyos nombres figuraban los de Boussingault, Bunsen, Cannizzaro, Deville, Dumas, Frankland, Hofmann, Kekulé, Kopp, Liebig, Mitscherlich, Pasteur, Stas, Williamson, Wohler, Wurtz, y Zinin. Enviada en julio de 1860 y el 3 de septiembre comenzó el evento. Actuó como Presidente del Congreso Karl Weltzien y como secretarios Wurtz, Strecker, Kekulé, Odling, Roscoe y Schischkoff.

De los 140 químicos que pensaron asistir al Congreso, 127 son anotados. Fueron notables las ausencias de Liebig, Wöhler, Hofmann, Frankland, Mitscherlich y Pasteur, pero no se dio importancia a este hecho, porque algunos de estos eran ya muy mayores, estaban muy ocupados -caso de Pasteur- o tenían problemas de salud. Otros vivían muy lejos de la ciudad alemana como para hacer un viaje cómodo. Entre los participantes había un grupo de jóvenes químicos cuyos nombres llegarían a ser famosos en la década siguiente: Baeyer, Beilstein, Erlenmeyer, Friedel, Mendeléiev, Lothar Meyer, Roscoe, Schiff y Wislicenus. El único español que participó fue Ramón Torres de Luna, catedrático de Química en la Universidad de Madrid, que tomó parte activa en los debates del Congreso.



Stanislao Cannizzaro.

El triunfador del Congreso fue el italiano Stanislao Cannizzaro, que demostró como la teoría de Avogadro se aplicaba en el cálculo de pesos atómicos y explicaba todas las formas de combinación química. Allí surgió una discusión en la que Strecker expresó su intención de aceptar los pesos atómicos propuestos y Kekulé dijo estar de acuerdo, aunque con ciertas reservas. Kopp y Erdmann argumentaron que no tenía sentido votar en cuestiones científicas, pues todo científico debe ser libre de hacer lo que su le indique su criterio.

Al final de la última sesión, Dumas dio las gracias en nombre de los congresistas al Archiduque de Baden por su hospitalidad. Al cierre de la reunión, Angelo Pavesi, profesor de Química de la Universidad de Pavía distribuyó copias de un trabajo de Cannizzaro, aparecido dos años antes, en donde desarrolló la aplicación de la hipótesis de Avogadro a la enseñanza de la Química.



Aunque la mayor parte de las copias podrían no haber sido leídas, el alemán Julius Lothar Meyer sí la leyó y se quedó asombrado de la claridad con que este trabajo iluminaba los puntos más importantes de las discusiones del Congreso y las dudas desaparecieron. Lothar Meyer, que era docente en Breslau, dedicó los siguientes años a escribir su libro de química *Die modernen Theorien der Chemie* (1864), en el que desarrolló la Química Teórica sobre la base de la hipótesis de Avogadro. Este libro tuvo una influencia importante en los químicos al aplicar dicha hipótesis y dirigir la atención hacia los aspectos físicos de esta ciencia.

En el Congreso de Karlsruhe, la aportación de Cannizzaro fue fundamental y en el mismo se aprobó la siguiente propuesta: "Se propone que se adopten conceptos diferentes para molécula y átomo, considerándose molécula la cantidad más pequeña de sustancia que entra en reacción conservando sus características físicas, y entendiéndose por átomo la más pequeña cantidad de un cuerpo que entra en la molécula de sus compuestos".

Hay que constatar que desde el Congreso de Karlsruhe se acepta la distinción entre átomo y molécula, pero la definición aceptada de átomo no es la adecuada, pues en aquella época aún no se había descubierto las partículas subatómicas: electrones, protones y neutrones.

Todo ello nos lleva a la idea de que la ciencia es un edificio en continua construcción.

En cuanto se aceptó definitivamente la hipótesis de Avogadro, el mundo de la Química poseyó una norma digna de confianza de la magnitud atómica y molecular y de esta forma se sentó los cimientos para determinar las valencias de los elementos, químicos sin lo cual la teoría de los enlaces no se hubiera podido desarrollar nunca.

El resultado del Congreso fue que al tomar los pesos atómicos sus cauces verdaderos, los químicos se pusieron de acuerdo en las fórmulas de casi todos los elementos químicos más simples.

El mismo Kekulé mejoró su método de representar las fórmulas y muchas cosas se aclararon.



En 1858 Cannizzaro publicó una memoria titulada "Sunto di un corso di Filosofia chimica" en la revista científica *Il Nuovo Cimento*, insistiendo en la distinción, antes hipotetizada por Avogadro, entre masas moleculares y atómicas, que había estado olvidada durante medio siglo (Avogadro había muerto dos años antes). Vio que la hipótesis podía usarse para determinar la masa molecular de varios gases, pudiéndose determinar la composición de los gases a partir de su masa molecular.



7. El sistema periódico.

Los intentos de clasificación de elementos químicos y de generalizar las relaciones entre ellos solo resultaron posibles cuando fueron conocidos en número elevado. Desde comienzos del siglo se conocían las semejanzas químicas de los halógenos y de los metales alcalinos pero no se podía avanzar mucho más mientras duró la confusión entre los valores de los pesos atómicos y pesos equivalentes.

En este punto hay que citar la labor del belga Jean Stas, que realizó una importante tarea sobre los pesos atómicos y cuya tarea representa el máximo esfuerzo de la paciencia humana aplicada al análisis cuantitativo, con su trabajo la importancia del peso atómico y las relaciones numéricas entre ellos se convirtieron en algo relevante de estudio. En 1839 el alemán Johann Wolfgang Döbereiner (1780-1849) llamó la atención sobre el hecho de que los elementos químicos similares existían generalmente en grupos de tres, a los que llamó triadas, y demostró que sus pesos de combinación poseían la peculiaridad numérica de que uno era la media de los otros dos, y cuando le falló la clasificación, Döbereiner adoptó la simple idea de la existencia de triadas incompletas.



Johann Wolfgang Döbereiner.

En 1863 el francés Alexandre Emile Béguyer de Chancourtois (1819- 1886) construyó su hélice telúrica o método gráfico de representación en el que pone de manifiesto la existencia de una representación regular de elementos químicos de propiedades similares cuando se colocan en el orden de los pesos atómicos.

El inglés John Alexander Newlands (1837-1898) en 1865 obtuvo su famosa ley de las octavas, que no fue muy bien acogida, a pesar que sin lugar a dudas, su sistema es el que más claramente reparó en la periodicidad de propiedades similares entre los elementos químicos. Sin embargo, su sistema no mostraba lagunas y, por tanto, no dejaba espacio para nuevos elementos químicos a menos que se descubriera alguna otra octava entera. La atinada intuición en dónde debían hallarse tales lagunas fue el

gran mérito del alemán Meyer y del ruso Mendeléiev. Julius Lothar Meyer (1830-1895) y Dmitri Ivanovich Mendeléiev (1834-1907), ambos y de forma independiente afirmaron que las propiedades de los elementos son una función periódica de sus pesos atómicos. Meyer se interesó por el volumen atómico y halló que si se trazaba la curva de volúmenes atómicos según las coordenadas de los pesos atómicos, los valores de los volúmenes atómicos crecían y descendían, primero en dos períodos cortos y después en dos largos. Dicha representación marcó la pauta a seguir para el estudio de otras propiedades periódicas.



Julius Lothar Meyer.



Meyer comenzó a escribir sobre la ordenación de los elementos químicos en 1868, pero su primer comunicado impreso: "La naturaleza de los elementos químicos como función de sus pesos atómicos" se publicó en 1870 y contiene una referencia al primer comunicado de Mendeléiev, que apareció en 1869. La razón está en que a Meyer le faltó valor para predecir los elementos químicos sin descubrir, no obstante, a Meyer se le reconoce su parte en el descubrimiento de la tabla periódica de los elementos químicos.

Mendeléiev amplió sus estudios en Alemania, en Heidelberg, donde conoció a los químicos destacados de la época. A su regreso a Rusia fue nombrado profesor del Instituto Tecnológico de San Petersburgo (1864) y profesor de la Universidad (1867). Entre sus trabajos destacan los estudios sobre la expansión térmica de los líquidos, el descubrimiento del punto crítico, el estudio de las desviaciones de los gases reales respecto de lo enunciado en la ley de Boyle-Mariotte. Pero su aportación fundamental es su tabla periódica, donde culminó una clasificación definitiva de los elementos químicos y abrió el paso a los grandes avances experimentados por la Química en el siglo XX.

La primera tabla de Mendeléiev es de 1869 y contiene 63 elementos químicos ordenados en orden creciente de pesos atómicos, pero distribuidos en filas, con los elementos químicos con valencia igual estaban en una columna vertical, hallazgo interesante en relación con las propiedades de la valencia. En 1871 Mendeléiev realizó otro trabajo con una larga y completa explicación de su sistema, en donde indicó con detalle cómo la posición de un elemento químico en la tabla sirve de guía para predecir las propiedades físicas y químicas, no solamente del elemento químico en sí, sino también de sus compuestos químicos.

Aunque su sistema de clasificación no era el primero que se basaba en propiedades de los elementos químicos, como su valencia, sí incorporaba mejoras como la combinación de los pesos atómicos y las semejanzas entre elementos químicos, o el hecho de reservar espacios en blanco a elementos químicos aún no descubiertos como el eka-aluminio, el eka-boro y el eka-silicio. Por la situación de los mismos en la tabla se atrevió a predecir los pesos atómicos de los nuevos elementos químicos que pudieran ocuparlos, sus propiedades físicas y las de sus compuestos químicos. Estas predicciones fueron confirmadas por el descubrimiento del galio (descubierto por Boisbaudran, en 1875), escandio (Nilson, 1879) y germanio (Winkler, 1886), que mostraban las propiedades de los hipotéticos eka-aluminio, eka-boro y eka-silicio, respectivamente. Esto contribuyó a acelerar la adopción del sistema periódico como una de las generalizaciones fundamentales de la Química.



Mendeléiev en su despacho. Las medidas cuidadosas de pesos atómicos realizadas por Stas avalaban el nuevo sistema periódico de Mendeléiev.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ									
Группы	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
1	H ¹	Li ⁷	Na ²³	K ³⁹	Rb ⁸⁵	Cs ¹³³	Fr ²²³		He ⁴
2	Be ⁹	Mg ²⁴	Zn ⁶⁵	Cd ¹¹²	Hg ²⁰⁰				Ne ²⁰
3	B ¹⁰	Al ²⁷	Sc ⁴⁵	Ti ⁴⁸	V ⁵¹	Cr ⁵²	Mn ⁵⁵	Fe ⁵⁶	Co ⁵⁹
4	C ¹²	Si ²⁸	Ca ⁴⁰	Fe ⁵⁶	Ni ⁵⁹	Cu ⁶³	Zn ⁶⁵	Ga ⁶⁹	Br ⁸⁰
5	N ¹⁴	P ³¹	As ⁷⁵	Sb ¹²¹	Bi ²⁰⁸				Ar ³⁶
6	O ¹⁶	S ³²	Se ⁷⁸	Te ¹²⁸	Po ²⁰⁹				Kr ⁸⁴
7	F ¹⁹	Cl ³⁵	Br ⁸⁰	I ¹²⁷	At ²¹⁰				Xe ¹³⁶
8	Ne ²⁰	Ar ³⁶	Kr ⁸⁴	Xe ¹³⁶	Rn ²²²				

Group I	Group II	Group III	Group IV	Group V	Group VI	Group VII	Group VIII
R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RH ₂ RO ₂	RH ₃ R ₂ O ₃	RH ₂ R ₂ O ₃	RH R ₂ O ₃	RO ₂
1	H=1						
2	Li=7	Be=9	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19
3	Na=23	Mg=24	Al=27	Si=28	P=31	S=32	Cl=35.5
4	K=39	Ca=40	—=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55
5	(Cu=63)	Zn=65	—=68	—=72	As=75	Se=78	Br=80
6	Rb=85	Sr=87	Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	—=100
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	I=127
8	Cs=133	Ba=137	Tl=138	Pb=140			
9							
10			Th=178	Ta=180	W=182		
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208		
12			Th=231		U=240		

Dos imágenes de la tabla periódica de Mendeléiev, la de arriba en ruso.



8. La Química Orgánica desde 1860.

La rehabilitación de la hipótesis de Avogadro y por ello de la teoría atómica y el establecimiento de la teoría de valencia como principio conductor fue muy importante para el gran desarrollo que alcanzó la Química a partir de 1860, pues la idea de que los compuestos químicos podían hacerse visibles como grupos reales de átomos unidos por lazos reales ejerció notable fascinación, y apareció un gran número de investigadores que se dedicaron a la Química. Además, el desarrollo de la industria del alquitrán y la posibilidad de obtener de esta fuente un número elevado de compuestos químicos de utilidad práctica fue en parte causa también del gran movimiento que exaltó a la Química Orgánica.



Emil Erlenmeyer.

El primer gran adelanto que se operó en esta disciplina se debe a la teoría de los compuestos aromáticos expuesta por Kekulé en 1865. Introdujo la idea de anillos de átomos de carbono en el benceno y su idea guió a los químicos a través del laberinto de la síntesis para explicar y pronosticar un gran número de reacciones químicas.

El alemán Emil Erlenmeyer (1825-1909) reconoció en 1862 la existencia del triple enlace en el acetileno y difundió la nueva teoría de la valencia en las cadenas del carbono, de esta forma pudo explicar en 1866 la constitución del naftaleno y en años sucesivos la de otros compuestos químicos orgánicos más complicados.

El holandés Jacobus Henricus Van't Hoff (1852-1911) afirmó en 1874 la equivalencia de las cuatro valencias del carbono, bien demostrada experimentalmente, lo cual solo podía ser interpretado estructuralmente si se admitía la disposición tetraédrica, de esta forma se pudo dar explicación a los fenómenos de la estereoisomería descubiertos por el francés Pasteur. Van't Hoff también explicó otro tipo de isomería, la cis-trans, al inferir que las posiciones relativas de los grupos de sustitución de un doble enlace conduce a diferencias de propiedades y estabilidad.



Jacobus Henricus Van't Hoff.

Louis Pasteur (1822-1895) realizó un importante estudio sobre la rotación óptica del ácido tartárico, lo cual no era ninguna novedad importante pues ya anteriormente, a principios del siglo XIX, el francés Jean Baptiste Biot (1774-1862) había evidenciado el fenómeno de la polarización en los cristales de cuarzo. Tras estudiar el fenómeno sobre un cristal de cuarzo, Biot encontró la existencia de sustancias que giraban el plano de polarización de la luz hacia la derecha (dextrógiras) y otras que lo hacían hacia la izquierda (levógiras). Los primeros polarímetros fueron diseñados gracias al uso de los prismas ideados en 1828 por el escocés William Nicol (1768-1851) contruidos con dos láminas de espato de Islandia.



El avance de Pasteur fue el demostrar la rotación óptica en solución y el admitirlo en estado gaseoso para el caso del ácido tartárico, deduciendo la atrevida conclusión de que la molécula de tal compuesto químico es en sí misma asimétrica, y puesto que los estudios de Pasteur son anteriores a los de Van't Hoff no pudo obtener más conclusiones, al no estar en condiciones de poder referir la asimetría de la molécula a los átomos de que estaba formada, sin embargo explicó las cuatro formas del ácido tartárico e ideó los tres métodos de desdoblamiento, que aún se utilizan, de una mezcla racémica (solución que no es ópticamente activa por tener cantidades iguales de los esteroisómeros ópticos correspondientes).

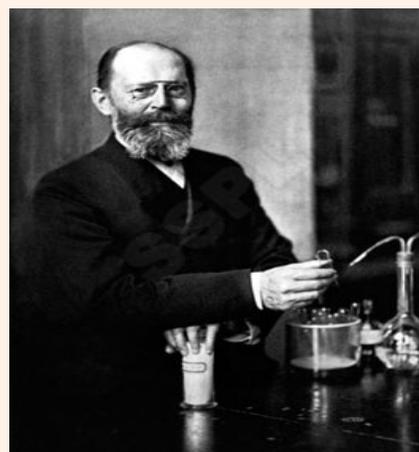
Más adelante, Pasteur se interesó por las dificultades con que tropezaba la industria destilera por la fermentación del azúcar. Tales dificultades estribaban, sobre todo, en que la mala fermentación producía ácido láctico, y aunque los procesos fermentativos y putrefactivos eran conocidos desde tiempo atrás, e incluso la fermentación alcohólica se venía practicando industrialmente por espacio de siglos, se sabía muy poco acerca de la naturaleza del proceso. Los experimentos de Pasteur fueron concluyentes al asociar de forma clara el proceso de la fermentación con los microorganismos, de forma que cuando se excluyen rigurosamente todos los microorganismos no se produce la fermentación. El mantener esta última proposición envolvió a Pasteur en una amarga controversia sobre la cuestión de la generación espontánea.

Berzelius creyó en la generación espontánea y el cuerpo doctrinal filosófico del vitalismo descansaba sobre esta creencia. En torno a 1860 Pasteur realizó diversos experimentos con polvo de aire y caldos de cultivo y demostró categóricamente con perfecta evidencia que bajo ninguna de las condiciones en que pueda trabajarse en un laboratorio es posible crear una célula viva de otro origen que no sea otra célula viva.

Discípulo brillante de Van't Hoff fue el alemán Emil Hermann Fischer (1852-1919), quien, al sintetizar en 1899 la glucosa, elevó notoriamente el estudio de la estereoquímica. Sus estudios sobre los azúcares se deben a su descubrimiento en 1875 de la fenilhidracina, que le sirvió para identificar y separar distintos azúcares. Al mismo tiempo también estudió las purinas, lo que le condujo al importante campo de los aminoácidos y de las proteínas. En 1907 construyó una proteína formada por 18 unidades de aminoácido y demostró que podía ser atacada por los mismos enzimas responsables de la descomposición de proteínas naturales, lo cual fue el importante inicio de un campo de estudio que se consagra en el siglo XX con el desarrollo de la Bioquímica.



Pasteur adquirió tanta experiencia con los microorganismos que pronto lo reclamaron para toda clase de asuntos relacionados con los procesos de fermentación y por este camino entró en el estudio de las enfermedades contagiosas, perdiéndose su talento en el campo de la Química en beneficio de la Medicina y de la salud pública.

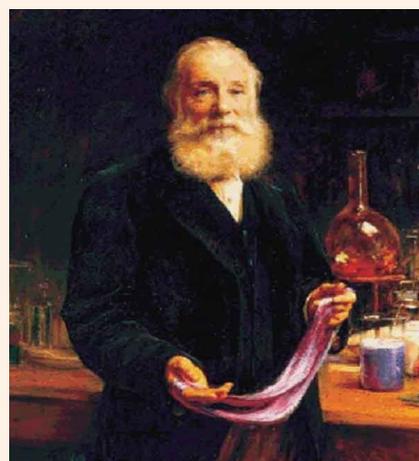


Emil Hermann Fischer.



La narración del desarrollo de la Química Orgánica no queda completa sin la mención de los acontecimientos de la historia de la industria del alquitrán de la hulla. Hasta la mitad del siglo XIX este alquitrán no fue más que un residuo molesto e incómodo de las fábricas de gas. En 1843 el alemán August Wilhelm von Hofmann (1818-1892) descubre en el alquitrán la anilina, y este descubrimiento induce al químico alemán a extensas investigaciones sobre las aminas.

En 1856 el inglés William Henry Perkin (1838-1907), mientras estudiaba la acción de los agentes oxidantes sobre el aceite de anilina sin refinar, preparó un colorante que llamó malva, el azul de anilina, y de esta forma apareció la industria de los colorantes. La fuente de esta nueva industria era lógicamente el alquitrán de la hulla, con lo que las enormes extensiones de terreno que se dedicaban al cultivo para obtener colorantes se pudieron dedicar a otros cultivos a partir de entonces.



William Henry Perkin.

El químico alemán Johann Friedrich Wilhelm Adolf von Baeyer (1835-1917) descubrió en 1863 el ácido barbitúrico, del cual derivan la conocidas píldoras sedantes, y en 1864 se dedicó a la investigación de los colorantes y sintetizó el índigo a partir del naftaleno y a precios que le permitieron competir con el producto natural y desde 1894 los químicos de la Badische Gesellschaft lo obtenían en cantidades suficientes para satisfacer las demandas mundiales. En su laboratorio también se dedicó a la investigación teórica y encontró métodos nuevos para formar pequeños anillos de átomos de carbono y construyó una teoría que se denomina teoría de las tensiones, que ayudó a explicar el por qué los anillos de cinco o seis átomos eran mucho más comunes que los de menor cantidad.



Johann Friedrich Wilhelm Adolf von Baeyer.

Volviendo a Perkin, éste a partir de 1874 disfrutaba de una gran independencia económica, vendió su fábrica de tintes y volvió a la investigación química. Tomó parte en la gran investigación de nuevos métodos de síntesis orgánicas para hallar nuevas rutas para la fabricación de compuestos químicos, de esta forma un tipo de reacción química orgánica se conoce como reacción de Perkin, por la cual sintetizó cumarina y marcó, además, el comienzo de la industria de la perfumería sintética.

Químicos como el norteamericano James Mason Crafts (1839-1917), el francés Charles Friedel (1832-1899), el alemán Jacob Volhard (1834-1910), el francés Victor Grignard (1871-1935), el letón-alemán Paul Walden (1863-1957) y los alemanes Ernst Otto Beckmann (1853-1923), Ludwig Claisen (1851-1930), Theodor Curtius (1857-1928), Ludwig Knorr (1859-1921) y Friedrich Karl Johannes Thiele (1865-1918), marcaron el enorme progreso de la síntesis orgánica en los últimos años del siglo XIX y el desarrollo subsiguiente de la industria química orgánica.



9. La aparición de la Química Física.

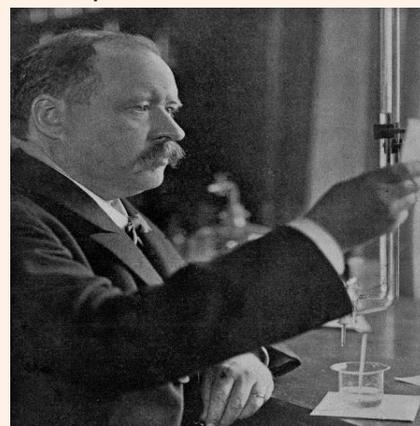
Los campos de la Química en los que prosperó la aplicación de los métodos matemáticos, y que pasaron a formar parte del núcleo de lo que después se ha llamado Química Física, fueron: el estudio de la velocidad de reacción, el equilibrio químico, la aplicación de la termodinámica a los procesos químicos y el estudio de las disoluciones. Al comenzar el siglo XIX era conocido de forma cualitativa el hecho de que algunas reacciones químicas son mucho más rápidas en presencia de pequeñas cantidades de sustancias que se encuentran al final del proceso como si no hubiesen tomado parte en él. Incluso antes de que se verificase experimentalmente este fenómeno, los alquimistas confiaban en la acción de la presencia de la piedra filosofal y los iatroquímicos creían en los fermentos que rigen y controlan los procesos corporales.



Friedrich Wilhelm Ostwald.

En 1822 Döbereiner descubrió que el oxígeno y el hidrógeno se combinan fácilmente en presencia de platino finamente dividido. Berzelius reunió toda la literatura existente sobre el tema y en 1836 sugirió la existencia de la denominada fuerza catalítica y al efecto producido catálisis, aunque la teoría sobre el modo de obrar de esta fuerza no quedó lo suficientemente claro. El actual punto de vista de la acción del catalizador como sustancia que aumenta la velocidad de reacción sin cambiar las relaciones energéticas del proceso fue establecido por el ruso-alemán Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932) en 1887, en una época donde los conocimientos básicos sobre la cinética química ya estaban establecidos. Así, en 1850 el alemán Ludwig Wilhelmy (1812-1864) formuló una expresión matemática para la velocidad de reacción de una reacción monomolecular y en 1877 Van't Hoff clasificó las diferentes reacciones químicas según el número de moléculas reaccionantes, definiendo los distintos órdenes y facilitando el estudio de los mecanismos de reacción.

El sueco Svante August Arrhenius (1859-1927) se dio cuenta de que no todos los choques entre moléculas reaccionantes dan lugar a reacción química e introdujo en 1889 los conceptos de moléculas activas y de energía de activación. Otra contribución suya es su teoría de la disociación iónica, elaborada en 1884 como parte de su tesis doctoral y que mereció poca atención, pues el concepto de la existencia de átomos cargados eléctricamente era revolucionario en un tiempo en el que aún no se había descubierto el electrón. La teoría fue apoyada por Van't Hoff y Ostwald y en 1887 Arrhenius pudo exponer su teoría, incluyendo el concepto de coeficiente de actividad, que guarda, además, una estrecha relación con el coeficiente de Van't Hoff de la ósmosis (su famoso coeficiente i).



Svante August Arrhenius.



Como complemento a la teoría de Arrhenius de la disociación iónica hay que citar los trabajos de los alemanes Johann Wilhelm Hittorf (1824-1914) y Friedrich Wilhelm Kohlrausch. Hittorf demostró en 1853 la falsedad de la idea de que los iones en la electrólisis emigran con igual velocidad, y halló que las velocidades de los iones eran desiguales y definió los números de transporte.

En 1876 Kohlrausch publicó su trabajo sobre las conductividades de las soluciones, confirmando plenamente la labor de Hittorf. Demostró que cada ion, independientemente de la naturaleza de la sal en que aparece combinado, poseía una movilidad definida o velocidad relativa de emigración, que era la misma para todas las combinaciones, de suerte que la conductividad de una sal dada podría calcularse por la adición de las movilidades de los iones componentes.

Estos hechos se hallaban solamente de acuerdo con la suposición de que durante la electrólisis los iones quedaban libres en todo su curso. La teoría moderna de la disociación electrolítica admite que los iones existen ya formados en la solución aun cuando no pase por ella corriente. Kohlrausch no llegó a esta conclusión por desarrollar su teoría antes que Arrhenius.

En 1862, el francés Pierre Eugène Marcellin Berthelot (1827-1907) publicó un trabajo sobre la rapidez de la esterificación, observando que en la reacción química entre un ácido y un alcohol, ésta nunca llega a completarse y que la cantidad de éster formado es proporcional a los productos de las masas activas de ácido y alcohol presentes, con lo cual estuvo muy cerca de la acción de masas tal como la entendieron posteriormente los químicos noruegos Guldberg y Waage, siendo el concepto fundamental el de equilibrio dinámico y el reconocimiento de que su desplazamiento depende de las concentraciones de las sustancias reaccionantes.

Los primeros en darse cuenta de la gran importancia del concepto de equilibrio químico fueron los químicos noruegos Cato Maximilian Guldberg (1836-1902) y Peter Waage (1833-1900), al publicar en Noruega en 1863 un artículo enunciando la ley de acción de masas. El artículo fue ignorado hasta que en 1879 lo publicaron en alemán y fue aceptado por Van't Hoff, pero hay que tener en cuenta que en dicho año el propio Van't Hoff había descrito de forma parcial la ley de acción de masas, sin embargo siempre se ha reconocido la prioridad a los noruegos.

En 1888, el francés Henry Louis Le Châtelier (1850-1936) enuncia su ley que permite estudiar de manera cualitativa los desplazamientos de equilibrios químicos y físico-químicos producidos por una variación de los factores que intervienen en el proceso. Su exposición incluye la ley de acción de masas.

El acercamiento al concepto de equilibrio químico

En 1850, William Williamson sugirió que en un agregado de moléculas de cualquier compuesto químico existe un intercambio constante entre los elementos químicos contenidos en él. Por ejemplo, en el ácido clorhídrico cada átomo de hidrógeno no permanece parado en yuxtaposición con el átomo de cloro, sino que intercambia su lugar con otros átomos de hidrógeno. Este descubrimiento, en una forma modificada, tuvo una importancia fundamental en la teoría de disociación iónica.

En otras palabras, Williamson intuyó la idea del equilibrio químico, al hacer notar que cuando en una reacción química se produce sustancias a una velocidad determinada, pueden éstas reaccionar entre sí regenerando las sustancias originales, debiéndose llegar a un momento en el que se alcance un equilibrio dinámico, pero el concepto no fue aceptado.



El principio de Le Châtelier al pronosticar la dirección que toma una reacción química por un cambio particular ayudó a racionalizar las industrias químicas y guió a los químicos a producir productos con el mínimo de pérdidas. El conocimiento de este principio ayudó particularmente a Haber a idear la reacción de formación del amoníaco a partir del nitrógeno atmosférico, lo cual ya fue previsto por Le Châtelier en 1901, cerca de veinte años antes que Haber.

Respecto de la aplicación de la Termodinámica a la Química, se puede considerar que cuando en 1789 Lavoisier y Laplace determinaron algunos calores de combustión y demostraron que la cantidad de calor que se necesita para descomponer una sustancia en sus elementos químicos es igual a la que se desprende cuando esa misma sustancia se forma a partir de ellos, se puede considerar como la fecha de inicio de la Termoquímica.

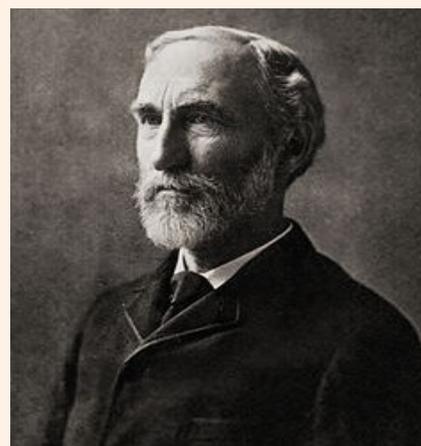


Henry Louis Le Châtelier.

No existe ningún otro trabajo en este campo hasta 1840, año en el que el suizo-ruso Germain Henri Hess (1802-1850) publicó un trabajo sobre los calores de reacción, que constituyó su famosa ley, que resulta ser un claro ejemplo de aplicación del principio de conservación de la energía. Basándose en la ley de Hess, muchos químicos, entre ellos Berthelot, hicieron determinaciones indirectas de calores de reacción y al mismo Berthelot se le debe los conceptos de exotérmico y endotérmico. En 1869, el alemán August Friedrich Horstmann (1843-1929) hizo la primera aplicación de la Termodinámica a un trabajo químico, al asignar el concepto de entropía a la sublimación del cloruro de amonio.

En 1884, Van't Hoff estableció la diferencia entre Cinética Química y Termodinámica y demostró que el máximo trabajo exterior producido en una reacción química reversible e isotérmica puede servir como medida de la afinidad química. Posteriormente en 1923 el concepto termodinámico de la afinidad sustituyó al antiguo de la afinidad entre átomos, lo cual fue debido al americano Gilbert Newton Lewis (1875-1946).

El norteamericano Josiah Willard Gibbs (1839-1903) publicó entre 1876 y 1878 una serie de trabajos en los que aplicó los principios de la Termodinámica al estudio de las reacciones químicas, haciendo un tratamiento completamente matemático. Entre otras cosas introdujo el concepto de potencial químico y estableció la



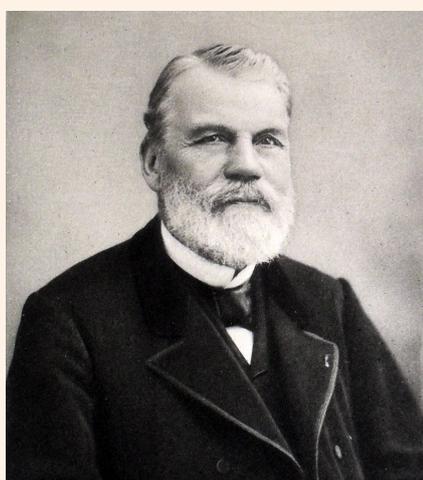
Josiah Willard Gibbs.

regla de las fases para el estudio de los equilibrios heterogéneos. Desgraciadamente Gibbs fue americano y en aquella época los científicos europeos se preocupaban poco de las noticias de Norteamérica y en segundo lugar, el procedimiento matemático que utilizó colocó su trabajo a un nivel muy superior al de la mayoría de los químicos, pues además su construcción fue tan cabal y sólida que dejó muy poco que añadir a sus sucesores.



La persona que captó la importancia de Gibbs fue Maxwell, pero desgraciadamente murió al poco tiempo de la aparición del estudio de Gibbs y no tuvo la ocasión de darle la publicidad que merecía, o señalar lo bien que respondía a los descubrimientos empíricos de Hess o los de Guldberg y Waage, que llegaron a su ley de la acción de masas siguiendo el camino de Berthelot en su investigación sobre los ésteres.

No fue hasta la década de los años noventa cuando se descubre a Gibbs en Europa, al traducir en 1892 Ostwald sus trabajos al alemán y en 1899 Le Châtelier al francés. En 1901 el holandés Hendrik Willem Bakhuis Roozeboom (1854-1907) aplica la regla de las fases al estudio del hierro y el acero de forma que la Química Moderna de las aleaciones no existiría sin la comprensión de esta regla de las fases por Roozeboom.



François Marie Raoult.

Respecto al estudio de las disoluciones, se puede decir que el mismo se inicia con el análisis de los fenómenos de la difusión a través de una membrana por el británico Graham en 1861, el fenómeno de la ósmosis fue advertido en 1877 por el alemán Wilhelm Pfeffer (1845-1920) y Van't Hoff completó los estudios de la ósmosis años más tarde. El francés François Marie Raoult (1830-1901) en la década de los años ochenta estudia las propiedades coligativas, que tuvieron un gran valor para la determinación de masas moleculares, pero hubo que esperar a la teoría de Arrhenius para dar una explicación a las desviaciones de las leyes de Van't Hoff y de Raoult para soluciones con solutos salinos.

Posteriormente, el químico alemán Walter Hermann Nernst (1864-1941) introdujo el concepto de producto de solubilidad que rige para toda reacción química en la que se efectúe una precipitación. Otro trabajo importante suyo es el de 1889 sobre los potenciales de oxidación-reducción que dio origen a la regla de Nernst y que sirve para predecir si en unas condiciones dadas se efectuará una oxidación o una reducción. En 1906 dio a conocer su trabajo más importante, que se conoce como Tercer Principio de la Termodinámica y, finalmente, en 1918 explicó cómo explotaban el hidrógeno y el cloro expuestos a la luz, al afirmar que la energía luminosa rompe la molécula de cloro en átomos, que atacan al hidrógeno, iniciando así una reacción química en cadena que se traduce en una explosión.



Walter Hermann Nernst.

A pesar de ello, Nernst no fue el fundador de la Fotoquímica, honor que le corresponde a alemán Robert Wilhelm Bunsen (1811-1899), que a mitad del siglo realizó un importante estudio cuantitativo de la acción de la luz sobre la reacción química de formación del HCl a partir de sus elementos químicos, observando que la absorción fotoquímica obedece las mismas leyes que la absorción común y reconociendo el fenómeno denominado período de inducción fotoquímica.



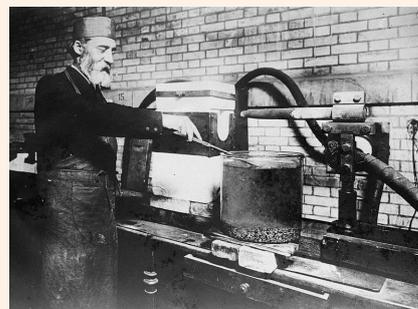
10. La Química Inorgánica en la antesala del siglo XX.

A finales del siglo XIX y principios del XX casi todas las lagunas del sistema periódico de Mendeléiev se habían llenado ya, y de casi todos los átomos se habían obtenido valores regularmente exactos de sus pesos (masas) atómicos, siendo importante el acuerdo sobre el criterio de la escala de masas atómicas, tomado en el famoso Congreso de Karlsruhe, y teniendo como patrón al hidrógeno. En 1906 se ajustó la escala cambiando de patrón y tomando como referencia la decimosexta parte de la masa del átomo de oxígeno. La última revisión fue en el período 1958-1961, adoptando como patrón el isótopo más abundante del carbono.

De entre los elementos químicos aislados en este período de tiempo conviene citar al flúor por la complejidad que entrañaba, y el honor de su descubrimiento corresponde al francés Henri Moissan (1852-1907) al obtenerlo en 1886 en forma de gas amarillento verdoso, por electrólisis de una solución de fluoruro de potasio disuelto en ácido fluorhídrico anhidro y en una vasija de espato de flúor (variable importante del proceso). La existencia del flúor se conocía desde años antes, pero todos los intentos de obtenerlo habían fracasado, e incluso algunos investigadores habían muerto en el intento. En sus investigaciones sobre la electrolisis, también consiguió obtener del calcio con una pureza del 99 % por electrólisis del yoduro de calcio (CaI_2).

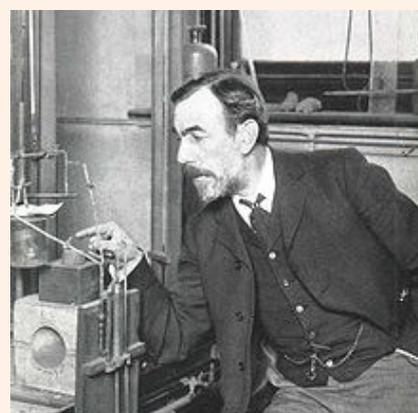
El estudio de los gases nobles comienza con Cavendish cuando en sus experiencias trató de combinar el nitrógeno del aire con el oxígeno mediante una chispa eléctrica, hallando siempre al final unas burbujas de un gas que no podían combinarse con el oxígeno en ninguna circunstancia, pero no pudo sacar ninguna conclusión positiva del hecho y hay que esperar al brillante químico William Ramsay para avanzar en el problema.

El escocés William Ramsay (1852-1916) publicó entre 1885 y 1890 notables estudios sobre los óxidos de nitrógeno. En 1894, repitió los experimentos de Cavendish sobre los gases, pero como poseía el espectroscopio, que Kirchhoff había introducido en la Química, sometió el gas de Cavendish al análisis del espectroscopio y dedujo que era un nuevo gas, al que se le dio el nombre de argón (inerte en griego) y de esta forma se inicia el descubrimiento y el estudio de los gases nobles. En 1895 obtiene el helio en minerales terrestres y también contribuye al conocimiento de que el helio es un producto de la desintegración atómica del radio. En 1898, descubre el kriptón, el neón y el xenón.



Henri Moissan en su laboratorio.

Moissan ideó un horno de arco capaz de alcanzar temperaturas de $4.100\text{ }^\circ\text{C}$, que permite reducir los minerales de ciertos metales, como el uranio, cromo, wolframio, vanadio, manganeso, titanio y molibdeno.



William Ramsay.



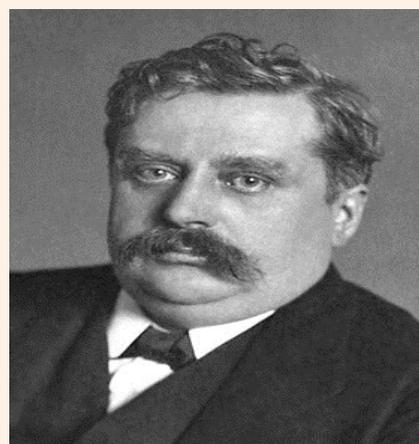
Otra importante contribución en la Química Inorgánica es la realizada por el suizo-alemán Alfred Werner (1866-1919) al desarrollar su teoría de la coordinación de la estructura molecular en 1891. La teoría de la coordinación amplió enormemente la comprensión de la estructura química y pudieron explicarse muchas cosas gracias a ella. Werner también observó la estereoisomería de estos compuestos químicos, produciendo compuestos químicos ópticamente activos de metales como el cobalto o el cromo.

De esta forma a finales del siglo XIX, el ámbito de la Química parecía bastante delimitado y que solamente era necesario programar la investigación en los diferentes campos para completar el conocimiento de esta ciencia: Así:

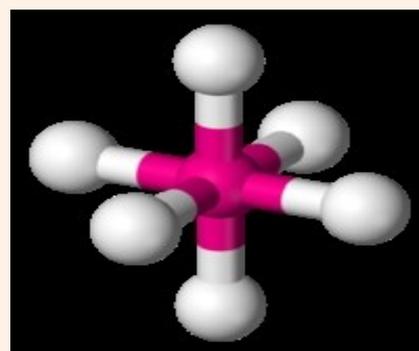
- El sistema periódico de los elementos químicos aparecía como un instrumento que facilitaba la clasificación y el estudio de las sustancias inorgánicas, cuyo número parecía que debía ser relativamente reducido comparado con el de las sustancias orgánicas.
- Los métodos de análisis y síntesis de compuestos orgánicos prometían el éxito en un campo más extenso, pero mejor sistematizado con series homólogas y grupos funcionales, lo que permitía abrigar la esperanza de que en un futuro se llegaría a conocer bien las sustancias orgánicas naturales y que se sintetizaría las sustancias artificiales que fuese necesario.

Ciertamente para atender más a la Química Física era necesario matematizar el lenguaje químico y encontrar expresiones algebraicas para perfilar algún concepto, pero ello sin que fueran previsibles cambios de importancia. En la vertiente industrial se podía esperar la mejora de los procedimientos utilizados e incluso una cierta renovación dentro de las mismas líneas de pensamiento, fundamentadas en los trabajos de Lavoisier y basadas en las leyes de conservación de la materia y de la energía.

Este cuadro cambia mucho en pocos años. Había átomos que se transformaban en otros espontáneamente (proceso de radiactividad natural), más tarde se lograron transmutaciones artificiales, y los átomos resultaron ser sistemas muy complejos y su estudio hubo de hacerse por métodos totalmente nuevos. Se abordó el problema del enlace químico de manera distinta y aparecieron materiales completamente diferentes a los naturales, lo que ha conducido a nuevos campos de investigación y nuevas industrias químicas, que han producido un cambio muy importante en el mundo de la Química, que coincide también con el cambio de la Física, lo que permite decir que la entrada en el siglo XX provoca una ruptura con el período que se inicia en el siglo XVII con Galileo y la aparición de una nueva era de la ciencia que se ha venido a denominar la Postmodernidad



Alfred Werner.



La geometría de coordinación octaédrica la desarrolla Alfred Werner para explicar las estequiometrías y las isomerías en los compuestos químicos de coordinación. Un ejemplo de compuesto octaédrico es el hexafluoruro de azufre SF₆, pero los químicos usan el término octaédrico a compuestos químicos como el hexaamino cobalto(III) [Co(NH₃)₆]³⁺.



11. Actividades.

1. Cita varios factores que influyeron en el gran desarrollo de la Química en el siglo XIX.
2. ¿Dónde desarrolló fundamentalmente Joseph Louis Proust su actividad profesional?
3. ¿A quién se debe la ley de las proporciones múltiples?
4. ¿Por qué no fue fácil dar con la relación estequiométrica del agua en la fórmula H_2O ?
5. Explica la relación que hay entre Avogadro y Cannizaro.
6. Da una explicación del siguiente texto: “El premio Nobel de Química Whilhem Ostwald (1853-1932), y "padre" de la magnitud cantidad de sustancia (magnitud fundamental en la Química) fue un activo antiatomista. Sólo a principios del siglo XX aceptó la existencia de átomos (cuando dejaron de ser tales partículas indivisibles). La utilización de la teoría atómica propuesta por Dalton necesitó casi cien años para ser aceptada por la comunidad científica. Fue finalmente admitida sin reticencias tras un largo proceso de discusiones entre los científicos más relevantes del momento. Sin embargo, la teoría atómica ofrecía un conjunto de ventajas que daban lugar a que cada vez fuera más usada por los químicos. No obstante, ello no significaba que fuera asumida”.
7. ¿Con qué identificó Hamphry Davy la afinidad química?
8. Explica la clasificación de Berzelius de las sustancias inorgánicas.
90. ¿En qué consiste ley de sustitución para Jean Baptiste André Dumas?
10. Explica la teoría de la valencia de Edward Frankland.
11. Qué aporta Julius Lothar Meyer en el avance de la Química?
12. ¿Por qué descubrimiento químico ha pasado fundamentalmente Kekulé a la posteridad?
13. ¿Cuál fue la importancia del Congreso de Karlsruhe?
14. ¿Cuál es el sentido del nombre eka-aluminio?
15. ¿Por qué es famoso el químico inglés Perkin?
16. ¿Cuáles son las principales aportaciones del químico sueco Arrhenius?
17. Explica el desarrollo del acercamiento histórico al concepto de equilibrio químico.
18. ¿Qué expresa el historiador de la ciencia Pierre Thuillier con la frase?: “La adopción práctica de la teoría no implicaba necesariamente la creencia de la existencia real de los átomos. Existe en ello una ambigüedad que conviene evidenciar. Se puede utilizar una teoría de forma cotidiana sin admitir verdaderamente la realidad de las entidades “teóricas” a las que remite esa teoría. Esta actitud estuvo muy en boga en el siglo XIX. De hecho, muchos manuales presentaban “el átomo” como una palabra cómoda para expresar diversos resultados experimentales, pero, hablando con propiedad, la existencia de los átomos no estaba reconocida”.

