

Del exágono de Kekulé a la teoría electrónica

(SEGUNDA PARTE)

Prof. Dr. R. Granados

Las fórmulas como relaciones

Todavía en tiempo de Gerhardt, discípulo de Dumas y Liebig, tanto él como Laurent no admitían que se pudiese expresar por fórmulas químicas la constitución molecular de los cuerpos, es decir, la verdadera ordenación de los átomos

«... las fórmulas químicas —decía Gerhardt— no expresan y no pueden expresar más que relaciones, analogías. Las mejores son las que más relaciones ponen de manifiesto, las que establecen más analogías. Ese carácter de las fórmulas químicas hace ociosas todas las discusiones que tratan únicamente sobre la cuestión de saber bajo qué forma está ocupado en una combinación tal elemento o tal grupo de elementos que se pueden extraer o que se han hecho entrar.»

Gerhardt da a las fórmulas el fin de hacer evidentes, de la manera más simple y exacta, las relaciones que unen los cuerpos entre sí. Representar un cuerpo por una fórmula racional es resumir mediante signos convencionales cierto número de ecuaciones en las cuales figure ese cuerpo, tomando otro como unidad de comparación.

El radical benzoilo, por ejemplo, no tiene ninguna razón de ser en cuanto a cuerpo aislable o aislado; pero como todas las combinaciones de la serie benzoica son susceptibles de transportar la agrupación o residuo C_7H_5O , intercambiándola con un elemento u otro grupo de elementos es cómodo hacer intervenir ese residuo C_7H_5O (benzoilo) en la fórmula de los compuestos de la serie benzoica.

Los nuevos pesos atómicos

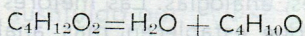
Fijemos la atención en que la fórmula que Gerhardt atribuye al benzoilo es la de C_7H_5O y no la $C_{14}H_{10}O_2$ de Liebig. Y es que Gerhardt, desarrollando sus ideas sobre los fenómenos químicos, provocó un cambio en los valores atribuidos a los pesos atómicos del carbono y del oxígeno. Hizo observar que en las reacciones convenientemente formuladas, en las que se producen no menos de dos volúmenes o una molécula de compuesto, las cantidades de carbono y de oxígeno que se separan o que entran en una molécula, es decir,

que se combinan, son siempre múltiplos enteros de C_2 ($C=6$) y de O_2 ($O=8$). Además, todas las moléculas que corresponden a dos volúmenes de vapor contienen mC_2 y nO_2 , siendo m y n enteros y distintos de la unidad en cantidades más o menos grandes. Concluyó que los valores verdaderos para los pesos atómicos del carbono y del oxígeno son 12 y 16 y no 6 y 8, como se creía anteriormente. Adoptó el valor 1 para el átomo de hidrógeno. Con esas modificaciones, las fórmulas escritas con los símbolos $C=6$, $H=0,5$ y $O=8$ no tenían que sufrir otra alteración que una división por 2 de todos sus subíndices.

Así el ácido benzoico de Liebig y Berzaelius ($H=0,5$) pasa con Gerhardt de $C_{14}H_{12}O_4$ a $C_7H_6O_2$ ($H=1$).

Pero a Laurent y Gerhardt les cupo el mérito de haber desarrollado la teoría de los tipos químicos iniciada por su maestro Dumas, químico y político de primera fila. Ambos murieron jóvenes, a diferencia de su maestro, pero Gerhardt sobrevivió algunos años a Laurent. Vivieron lo suficiente para dejar un verdadero testamento científico, que fue culminado por Kekulé.

Antes de Gerhardt, el alcohol se escribía: $C_4H_{12}O_2=C_4H_{10}O \cdot H_2O$. El éter sulfúrico, $C_4H_{10}O$, derivaba del alcohol por pérdida de una molécula de agua:



El fenómeno era imposible de representar mediante una doble descomposición (reacción que Gerhardt había elegido para relacionar las distintas sustancias de una serie). Formulando de esa manera, el éter ocupa un volumen mitad menor que el del alcohol e igual al de una molécula de agua.

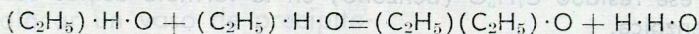
Para conseguir la homogeneidad era necesario doblar la molécula del agua y la del éter y desdoblar la del alcohol tomando

El alcohol, C_2H_6O

El éter, $C_4H_{10}O$

El agua, H_2O

La transformación del alcohol en éter puede entonces traducirse así (precisamente de aquí dedujo los verdaderos pesos atómicos, no por medidas, sino por razonamiento):



transformándose en una doble descomposición entre dos moléculas de alcohol y dando luz al primer tipo químico de Gerhardt, el agua.

Los tipos de Gerhardt

La división de Gerhardt de las sustancias orgánicas está fundada en la adopción del agua como tipo de molécula, de la cual derivan tipos secundarios. Su división de las sustancias orgánicas se funda en el empleo de cuatro tipos moleculares o de doble descomposición, a saber:

El tipo hidrógeno, $H \cdot H$

El tipo ácido clorhídrico, $Cl \cdot H$

El tipo amoníaco, NH_3

El tipo agua, OH_2 .

Los tres primeros derivan del cuarto por sustitución.

$R \cdot H$, hidruro.

$R \cdot Cl$, cloruro.

RH_2N , R_2HN , R_3N , amoníacos compuestos.

$R \cdot H \cdot O$ (hidrato de óxido); R_2O , óxido.

Las fórmulas de Gerhardt todavía no expresaban más que relaciones, todavía no eran auténticamente estructurales.

Inmediatamente antes del descubrimiento de Kekulé existen dos estudios fundamentales.

La síntesis orgánica

1.º El descubrimiento de Berthelot y Chevreill y la explicación del mismo por Wurtz y Friedel de la poliatomidad de los radicales. El glicerol de Berthelot, el glicol de Wurtz y el ácido láctico de Wurtz y Friedel, que llevó a la definición de la poliatomidad de los radicales, es decir, al concepto cuantitativo de lo que hoy llamamos valencia, desarrollado fundamentalmente por Frankland en 1852.

2.º El impacto definitivo producido por el tratado de Berthelot, «La Chemie Organique fondée sur la synthèses». El concepto de fuerza vital se destruye.

El descubrimiento de Berthelot tiene más trascendencia que el de Whöler. Este último sintetizaba un producto orgánico de degradación; Berthelot, en cambio, lograba avanzar, integrar en la serie de los compuestos orgánicos. Del material inorgánico llegaba a los hidrocarburos, y de éstos avanzaba hacia los alcoholes, a los aldehidos, a los ácidos y ésteres. La fuerza vital estaba vencida.

Una mezcla de limaduras de hierro y de carbonato de barita calentada al rojo da óxido de carbono, que calentado en balones durante varias semanas a 100° , con potasa, se absorbe y se transforma en formiato de potasa, según la ecuación $2CO + KO, OH = C_2HO_3 \cdot KO$.

El formiato de barita, que se obtiene fácilmente partiendo del formiato de potasa preparado por el método precedente, da por calcinación una mezcla gaseosa compuesta de gas de los pantanos, C_2H_4 , etileno, C_4H_4 , y propileno, C_6H_6 . Estos dos últimos gases pueden separarse absorbiéndolos por el bromo y después regenerarse de sus bromuros por procedimientos de sustitución inversa.

De este modo el carbono contenido en el carbonato de barita, después de haber pasado por gran número de combinaciones sucesivas, y sin haber

estado nunca en contacto con ninguna sustancia orgánica, se encuentra definitivamente fijado en una combinación orgánica bien determinada y cuya transformación en alcohol no ofrece dificultad, puesto que puede hacerse absorber el etileno por ácido sulfúrico y transformarse en ácido sulfovínico. La harina empezaba a ser sintetizada.

Todavía las fórmulas empleadas por Berthelot son incorrectas en cuanto a los pesos atómicos, y aún así continuaron siéndolo en tratados posteriores, en los que las series de hidrocarburos seguían con las fórmulas generales de $C_{2n}H_{2n+2}$ hasta $C_{2n}H_{2n+2}$, hasta que finalmente Gerhardt dio la pauta para el establecimiento de las fórmulas auténticas.

La valencia

Los hidrocarburos saturados entran generalmente en la fórmula general C_nH_{2n+2} . Quedaba encontrar la razón de esta ley de saturación. Kekulé fue a buscarla en la naturaleza del elemento esencial a todas las combinaciones orgánicas, en las propiedades del carbono.

De la noción de atomicidad de los radicales compuestos a la de la atomicidad de los elementos (o capacidad de saturación) no había más que un paso. Verdaderamente había sido ya franqueado por Wurtz.

Como consecuencia de una memoria sobre una nueva clase de radicales orgánicos compuestos, desarrolla diversas consideraciones sobre la teoría de los tipos de Gerhardt y sobre los volúmenes ocupados por las moléculas de esos tipos. Señala que el agua puede derivarse del tipo H·H dos veces condensado por sustitución de 2H por el O diatómico; igualmente el amoníaco, NH_3 , deriva del tipo H·H tres veces condensado o de $H_3·H_3$ por sustitución del N triatómico del H_3 . Implícitamente se admite la biatomicidad del oxígeno y la triatomicidad del nitrógeno desde hacía tiempo y habían servido de base con otro nombre para la clasificación de los metaloides. Para llegar donde estamos hoy bastaba extender al hidrógeno protocarbonado, CH_4 , el mismo razonamiento y decir que CH_4 deriva del tipo hidrógeno condensado cuatro veces o de H_4H_4 por sustitución de H_4 por el C tetraatómico. Esto es lo que hizo Kekulé tres años más tarde (1858).

«Si se observan —dijo él— las combinaciones más simples del carbono, el gas de los pantanos, el cloruro de metilo, el percloruro de carbono, el cloriformo, el ácido carbónico, el oxiclорuro de carbono, el sulfuro de carbono, el ácido cianhídrico, etc., llama la atención el hecho de que la cantidad de carbono que los químicos han reconocido como la más pequeña que puede entrar en un compuesto, y que ellos consideran como representando el peso relativo del átomo, sirve siempre para fijar cuatro átomos de un elemento monoatómico o dos de un elemento biatómico, y que, en general, la suma de las unidades químicas (unidades de sustitución) combinadas con un átomo de carbono es igual a cuatro. Se nos inclina así a considerar el carbono como un elemento tetraatómico o tetrabásico. El carbono viene, pues, a situarse a continuación de los tres primeros grupos de elementos:

Hidrógeno, cloro, bromo, yodo, flúor	Monoatómicos
Oxígeno, azufre	Biatómicos
Nitrógeno	Triatómico
Carbono	Tetraatómico

Las combinaciones saturadas de un átomo de carbono entran todas en una de las formas: CR_4 , CR_3 , CR_2 , CR , R_4C , R_3C , R_2C , RC ...

Tales son: el formeno, CH_4 ; el percloruro de carbono, CCl_4 ; el cloroformo, $CHCl_3$; el cloruro de metilo, CH_3Cl ; el cloruro de metilo monoclorado, CH_2Cl_2 , correspondiente al tipo CR_2 ; el ácido carbónico, CO_2 ; el sulfuro de carbono, CS_2 ; el oxisulfuro de carbono, COS ...

En los compuestos que contienen dos o más átomos de carbono la saturación se alcanzará antes de que el número de unidades químicas sea igual a cuatro veces el de los átomos de carbono. Kekulé admitió que una porción de las atomicidades de este elemento sirve para unir entre ellos los átomos de carbono (también Couper, en Inglaterra). Posteriormente, Erlenmeyer, en 1862, introduce el doble enlace.

El descubrimiento fue fecundo; las fórmulas empíricas, penetradas con el ingenio que exigía Liebig, habían dado su fruto casi veinte años después de su ensayo. La noción de valencia comenzaba a dar vida a las fórmulas estructurales. Tras la fecundidad de la idea vino la fiebre de su desarrollo, al igual que con anterioridad había sucedido con las expresiones empíricas.

Para dar un testimonio de la época recurrimos al tratado «Traité de Chimie Générale», de Paul Schützenberger, París, 1883, cuyo tercer tomo está dedicado a la Química Orgánica:

Las fórmulas estructuradas

«Actualmente —dice— se está todavía de lleno en la corriente provocada por la hipótesis de la atomicidad de los elementos. Gran número de químicos están convencidos de que las reacciones sintéticas y analíticas deben conducir al conocimiento de la constitución de un compuesto, de la distribución de los átomos o, como se dice, de la estructura molecular.

Las publicaciones científicas, sobre todo en Alemania, están llenas de discusiones sobre la posición que conviene dar a tal o cual radical imaginario: OH , CO_2H , SO_3H , CH_3 , etc. Las fórmulas de estructura propuestas para un mismo cuerpo, ora se atacan, ora se defienden. Para demasiados espíritus demasiado absolutos, la Química no tiene otro fin; se manejan sobre el papel los átomos de carbono, provisto cada uno de cuatro corchetes; se les une unos a otros de todas las maneras posibles, por uno, por dos o por tres corchetes; los que quedan sirven para suspender hidrógeno, oxígeno, hidroxilo, metilo, etilo, etc.

Análogas tentativas no pueden rechazarse de una manera absoluta. Que el sabio se sirva de un hilo conductor para precisar mediante una figura, por

un símbolo, las relaciones de transformación y las vías por medio de las cuales cree poder llegar a la síntesis de tal o cual cuerpo, nada mejor ni más legítimo. Cada uno tiene el derecho y el deber de tomar como estimulante de sus experiencias el procedimiento que le parezca más apto para mantenerle en buen camino; pero las hipótesis sólo deben producirse con reserva y madurez.»

Y como colofón añade: «Si muchos espíritus serios rehusan todavía hoy la vía trillada por los atomuístas y la adopción de lo que el sistema ofrece de bueno y útil, la falta se debe sobre todo a las exageraciones y a la extensión demasiado ideal que se ha dado algunas veces al sistema.»

A pesar de todo, las fórmulas estructurales se abrían paso por doquier. Aquella idea de Liebig de que «para establecer un sistema racional de Química Orgánica se necesita, ante todo, conocer perfectamente la constitución de los cuerpos objeto de su estudio» cobraba vida en las fórmulas de Kekulé; la Química hablaba ya abiertamente en alemán mientras los ejércitos de Bismarck reducían a Viena y se acercaban a las puertas de París.

Los acontecimientos se suceden rápidamente; en 1874, Le Bel y Van T'Hoff establecen independientemente la distribución estérea de las valencias de carbono. Baeyer establece el concepto de tensión, la valencia del carbono viva, y las fórmulas que se escribían sobre el papel empiezan a cobrar volumen, empiezan a surgir los modelos.

La Química Orgánica ha logrado para la Química toda un sistema de representación de las moléculas. Un sistema sencillo de símbolos capaz de interpretar una realidad tan amplia y diversa como la de los muchos cuerpos a que se adapta.

El desarrollo de Kekulé es la culminación de la teoría de los tipos, un logro definitivo que da entrada a la Química Orgánica a su período clásico.

Tchitchibabin lo reconoce plenamente en su «Traité de Chimie Organique», introducción de V. Grignard, París, 1933 (de la Academia de Ciencias de la URSS, antiguo profesor de la Universidad de Moscú).

«Se reconoce —dice— como fundador de la teoría sobre la constitución de las moléculas al ilustre sabio alemán Augusto Kekulé, que descubrió el tipo del gas de los pantanos. Reconoció en seguida en ese tipo los compuestos de carbono tetravalente. El mayor mérito de Kekulé fue establecer la noción de una unión entre los átomos según las leyes de la valencia y de aplicarla a los compuestos orgánicos complejos, sospechando la existencia de uniones entre los átomos de carbono (1858).

Pero la teoría de la constitución no salió del pensamiento creador de un solo sabio; las ideas fundamentales nacieron bajo formas diferentes y, con más o menos perfección, del cerebro de varios sabios. Después de Kekulé es necesario mencionar aquí, en primer lugar, al ilustre químico ruso Alejandro Mikhaïlovitch Butleroff, a quien corresponde el mérito de establecer de la manera más exacta y lógica la teoría de la unión de los átomos según la ley de valencia y de fijar definitivamente los términos «estructura» y «teoría estructural». Fue en un laboratorio pobremente equipado de la Universidad de Kazan donde Butleroff aplicó esta doctrina, antes que sus opiniones fueran

publicadas, ya en sus propios trabajos experimentales, tan meritorios, ya en los de una pléyade de discípulos de los cuales él era el guía. Gracia a Butleroff y a su escuela, la ciencia rusa puede invocar con justicia el papel importante representado en el desarrollo de la Química Orgánica por los trabajos de los sabios rusos. Entre los sabios de la escuela de Butleroff es necesario citar de un modo especial a A. Saizeff, W. Marcovnikoff y E. Wagner (Butleroff, 1860).»

Empezaba a hacer aparición sobre el tapete científico una nueva dialéctica, henchida de un pujante deseo de ser, de un patriotismo semejante al que en los albores de la época del Imperio hablaba por boca del ciudadano Cadet.

Las nuevas ideas sobre la estructura

La conferencia de Moscú sobre la teoría de las estructuras en Química Orgánica, organizada por la Sección de Ciencias Químicas de la Academia de Ciencias de la URSS, a la que concurrieron más de cuatrocientos químicos, físicos y filósofos de las Academias de Ciencias de las diferentes Repúblicas Soviéticas y de los Institutos de Investigación Científica y de Enseñanza Superior de la Unión Soviética (14 de junio de 1951), hace notar que bajo el influjo de la dialéctica materialista de la Historia se ha creado una poderosa industria de síntesis orgánica. Se ha creado la primera industria de caucho sintético del mundo, industrias para la fabricación de combustibles para motores, fibras sintéticas, tintas, plásticos. Recientemente se ha hecho un enorme progreso en la fabricación de preparados orgánicos complejos para la utilización en las industrias médicas, de alimentación y textiles, así como para otras varias industrias. Se han establecido fábricas de antibióticos, de productos antipalúdicos, antituberculosos y otros preparados medicinales; reactivos de flotación, fotosensibilizadores, insecticidas, fungicidas, etc.

La conferencia ha hecho observar que el progreso de la industria químico-orgánica está íntimamente ligado al desarrollo creador de la Química Orgánica en nuestro país. Y declara como urgente la necesidad de perfeccionar la teoría materialista de Butleroff, que al representar una realidad material sujeta a unas leyes observables, inmutables e inexplicables, marca la pauta para operar con la materia.

Mas si la tal conferencia hablaba así era sencillamente porque la inteligencia humana había comenzado ya a perforar no unas representaciones que siguen hoy mostrándose útiles y casi exactas, unas representaciones que abarcan ya los compuestos más complicados de la bioquímica, como las proteínas y los ácidos nucleínicos, sino el significado de tales representaciones, la propia esencia de la materia, el significado de la realidad.

«La divulgación de la teoría de la resonancia ha causado daños a la química soviética. Ha hecho que los químicos dirijan sus esfuerzos en direcciones inútiles y seudocientíficas, creando una dañina ilusión para explicar muchos hechos y leyes que, en realidad, no tienen explicación alguna...»

El exágono de Kekulé

La diatriba es análoga a la de Liebig sobre las fórmulas, a la de Schützenberger sobre las estructuras; pero ésa es peor porque lleva en sí el germen de la esclavitud económica, «señala la pérdida de tiempo para todo aquello que tienda a disminuir la actividad dirigida exclusivamente a la acción económica. Es el signo de la nueva era; pero el hombre está por encima de las eras y supo sacar partido de la fisura que a su propia teoría estructural produjo Kekulé, ahora hace exactamente cien años, cuando, obsesionado por dar fórmulas, dio la suya para el benceno: un exágono regular en el que se alternaban los enlaces sencillos y los dobles.

El establecimiento de esta fórmula por Kekulé en 1865 ha tenido una importancia, ya sea para el estudio de la numerosa e importante clase de los compuestos orgánicos, ya sea para el desarrollo de toda la Química Orgánica.

La fórmula de Kekulé trajo también la primera idea de la posibilidad de existencia de los compuestos cíclicos.

La fórmula de Kekulé trajo, por fin, el fracaso de las fórmulas, porque fue la primera fórmula que aún se sigue usando después de cien años y que no ha sido jamás admitida.

No ha habido fórmula más discutida ni fórmula más insustituible. Discutida porque cada vez pedimos más a las fórmulas. Antes les pedíamos que nos enseñaran sólo la constitución. Ahora les pedimos algo más, que nos enseñen también la capacidad de reacción. Y la fórmula de Kekulé se niega por sí sola a explicar la reaccionabilidad del benceno; es necesario recurrir a la interpretación electrónica de la valencia, y lo que es peor, en el estado actual de nuestros conocimientos físicos, es necesario recurrir a aproximaciones ideales, desde luego no aceptables por todos.

La Química Orgánica puede seguir por sus cauces clásicos, nada perjudica la ingenua, pero laboriosa representación gráfica y espacial de sus moléculas al progreso pragmático de esa ciencia; pero la inquietud ha surgido de nuevo, como surgió con Liebig y frente a Liebig, con Kekulé, hoy con Pauling y los representantes de la teoría de la resonancia, idealista, desde luego, a la zaga de las representaciones también ideales de las fórmulas de estructura, atacada no sólo por la dialéctica materialista, sino también por otros que, con Hopkins, tacharon no hace mucho de romanticismo al actual movimiento de la Química Orgánica que se aparta de la naturaleza.

Quizás sea sólo la Química moderna una debilidad romántica, pero vale la pena pasar por este romanticismo, por ese apasionado romanticismo, si al final, sea cuando fuere, hemos de hallar la verdad.

«Cuando se traba la lucha entre opiniones divergentes, la verdad no tarda en salir triunfante, y por este medio es siempre como ésta se descubre. Rechazar de un modo absoluto estos sistemas y las teorías que de ellos emanan sólo por evitar la discusión, sería destruir la base de la ciencia...», eso decía Liebig en su tiempo, y fue un gran discutiendo.

Eso podemos seguir diciendo ahora...; lo peor es la condenación al silencio, a la objetividad —¿dónde está la objetividad?—, a la triste dependencia económica; eso es más que destruir la ciencia; es, sencillamente, matar la vida.