

## HISTORIA DE LA QUÍMICA 4

Después de que se comprendieran los principios de la combustión, se apoderó de la química otro debate de gran importancia: el vitalismo, la distinción esencial entre la materia orgánica y la inorgánica. Esta teoría asumía que la materia orgánica solo podría ser producida por los seres vivos, atribuyendo este hecho a una *vis vitalis* (fuerza vital) inherente a la propia vida. En 1827 William Prout clasificó las biomoléculas en tres grupos: carbohidratos, proteínas y lípidos. Pero el debate del vitalismo se zanjó cuando Friedrich Wöhler descubrió accidentalmente en 1828 cómo se podía sintetizar la urea a partir de cianato de amonio, demostrando que la materia orgánica podía crearse de manera química a partir de reactivos inorgánicos. A pesar de ello se mantiene vigente la clasificación en química orgánica e inorgánica, ocupándose la primera esencialmente de los compuestos del carbono y la segunda de los compuestos de los demás elementos.

Anteriormente Friedrich Wöhler y Justus von Liebig realizaron en 1825 el primer descubrimiento confirmado y explicado de isómeros, aunque el término fuera acuñado antes por Berzelius. Trabajando con ácido cianico y ácido fulmínico, dedujeron correctamente que la isomería era la consecuencia de la diferente colocación de los mismos átomos en la estructura molecular. Además en 1832 Friedrich Wöhler y Justus von Liebig descubrieron y explicaron los grupos funcionales y los radicales en la química orgánica, además de sintetizar por primera vez el benzaldehído.

Por su parte Justus von Liebig realizó investigaciones que contribuyeron de forma crucial en la agricultura y la bioquímica y trabajó en la organización de la química orgánica. Liebig es considerado el padre de la industria de los fertilizantes por su descubrimiento de que el nitrógeno es un nutriente esencial para las plantas, y la formulación de la ley del mínimo que indica la influencia individual de cada nutriente en las cosechas.

Los últimos defensores del vitalismo negaban la cualidad de sustancia orgánica a un producto de desecho como la urea. Pero en 1847 Hermann Kolbe consiguió sintetizar otra sustancia orgánica, el ácido acético, a partir de fuentes totalmente inorgánicas, quedando refutado sin lugar a dudas el vitalismo. La síntesis de la urea abrió el camino para las síntesis orgánica de cientos de productos. Ya en 1838 Alexandre Wosrerenski obtuvo la quinona a partir de la quinina. El desarrollo de la química orgánica en la segunda mitad del siglo XIX estuvo impulsado inicialmente por la búsqueda de nuevos colorantes o tintes sintéticos. Hasta la época solo se podía teñir mediante productos naturales como la cochinilla que resultaban muy caros. El descubrimiento de la anilina por Runge y la primera síntesis de un colorante artificial realizada por Perkin abrió grandes posibilidades comerciales. En 1856, William Henry Perkin, con 18 años, desafiado por su profesor August Wilhelm von Hofmann intentaba sintetizar, usando como precursor alquitrán de hulla, la quinina, el medicamento contra la malaria, que hasta entonces era escasa por ser un producto natural. En uno de los intentos Perkin oxidó anilina usando dicromato potásico, las impurezas de toluidina reaccionaron con la anilina produciendo un precipitado negro, lo que parecía indicar una síntesis fallida. Al limpiar el matraz con alcohol, Perkin notó que la solución se volvía morada, a causa de un subproducto que resultaría ser el primer colorante sintético, la malveína o malva de Perkin. Este descubrimiento originaría la industria de los tintes sintéticos, una de las primeras industrias químicas de éxito. En 1865 Adolf von Baeyer empezó a fabricar el añil, el tinte de los pantalones vaqueros, hasta entonces obtenido del índigo, un hito en la industria de la química orgánica que revolucionó la industria de los tintes.

Otra importante industria de compuestos orgánicos en la época fue la de los explosivos. En 1847, el químico italiano Ascanio Sobrero descubrió la nitroglicerina, que revolucionaría la minería, pero que resultaba extremadamente peligrosa. El químico sueco Alfred Nobel descubrió que cuando la nitroglicerina era absorbida por una sustancia inerte como la tierra de diatomeas, resultaba más segura y manejable; y patentó esta mezcla en 1867 con el nombre de dinamita. Nobel posteriormente combinó la nitroglicerina con varios compuestos de nitrocelulosa, similares al colodión, que en combinación de otro explosivo de nitrato resultó una receta más eficiente. El compuesto obtenido, una sustancia gelatinosa transparente con un poder explosivo mayor que la dinamita, se denominó gelignita y fue patentada en 1876. Este descubrimiento fue seguido por una multitud de combinaciones similares, que se modificaban por la adición de nitrato potásico y otras sustancias.

En 1855, Benjamin Silliman Jr. inició los métodos de craqueo del petróleo, que son la base de la industria petroquímica actual.<sup>87</sup> La importancia de los derivados del petróleo hicieron que la industria derivada de la química orgánica adquiriera la dimensión que tiene actualmente, con productos como los plásticos, los carburantes, los adhesivos, etc. La industria de los plásticos se inició en 1862 cuando Alexander Parkes mostró en la exposición universal de Londres la parkesina, uno de los primeros polímeros sintéticos. Aunque el primer plástico comercializado a gran escala (la baquelita) no empezaría a su distribución hasta el inicio del siglo XX.

La fabricación industrial de fármacos sintéticos se inició con la aspirina en 1897, cuando Felix Hoffmann descubrió en los laboratorios Bayer un proceso para obtener ácido acetil salicílico a gran escala y con gran pureza.

En 1840 Germain Hess propuso la ley de Hess, uno de los primeros pasos hacia la ley de conservación de la energía, que establece que la energía absorbida o desprendida en una reacción depende solo de los reactivos iniciales y productos finales, es independiente del tipo o número de pasos intermedios. En 1848 William Thomson (barón de Kelvin) estableció el concepto de cero absoluto, la temperatura a la que todas las moléculas detienen su movimiento por completo. En 1849 Louis Pasteur descubrió que la mezcla racémica de ácido tartárico se trata de una mezcla de isómeros levógiros y dextrógiros, clarificando la naturaleza de la rotación óptica iniciando el campo de la estereoquímica.<sup>88</sup>

En 1852, August Beer estableció la ley de Beer, que relaciona la intensidad de luz absorbida por la disolución de una sustancia con su concentración y las propiedades de dicha sustancia. Se basa parcialmente en una obra anterior de Pierre Bouguer y Johann Heinrich Lambert. Esta fórmula será la base de la técnica analítica conocida como espectrofotometría,<sup>89</sup> el análisis de sustancias químicas mediante la comparación del tipo y cantidad de luz que absorben.

La hipótesis de Avogadro empezó a conseguir aceptación entre los químicos solo después de que su compatriota Stanislao Cannizzaro demostrara su valor en 1858, dos años después de la muerte de Avogadro. La investigación de Cannizzaro originalmente se centraba en el análisis de productos naturales y las reacciones de los compuestos aromáticos. En 1853, descubrió que cuando se trataba el benzaldehído con una base se obtenía una mezcla de ácido benzoico y alcohol bencílico, un fenómeno conocido actualmente como reacción de Cannizzaro. Cannizzaro explicó en un folleto

escrito en 1858 que con la aplicación de las ideas de Avogadro se podía construir una teoría estructural química robusta y consistente, y que coincidía con casi todas las pruebas empíricas disponibles en la época. Por ejemplo, señaló que algunos gases elementales eran monoatómicos, aunque la mayoría eran diatómicos, y unos pocos eran incluso más complejos. Otro punto de discusión que trataba fue las fórmulas de los compuestos de metales alcalinos (como el sodio) y los alcalinotérreos (como el calcio). En vista de sus llamativas similitudes químicas la mayoría de los químicos les habían asignado el mismo tipo de fórmula. Cannizzaro discrepaba y situó a estos metales en dos grupos diferentes lo que eliminaba ciertas anomalías que se daban al intentar deducir sus propiedades a partir de sus pesos atómicos. Lamentablemente el folleto de Cannizzaro inicialmente solo se publicó en Italia y tuvo muy poca difusión.

El verdadero impacto del pasquín de Cannizzaro tuvo lugar en el congreso de Karlsruhe, el primer congreso internacional de química que se reunió en la ciudad alemana de Karlsruhe en septiembre de 1860, con el objetivo principal de unificar criterios. Estaba organizado por August Kekulé, Charles Adolphe Wurtz y Karl Weltzien,<sup>90</sup> y congregó a los químicos europeos más importantes de la época. Cannizzaro fue muy elocuente, lógico y didáctico en su exposición, causando una gran impresión en la asamblea. Además su amigo Angelo Pavesi distribuyó su folleto entre todos los asistentes al final de la reunión, cuya lectura convenció definitivamente a la mayoría.<sup>91</sup> Así Cannizzaro desempeñó un papel fundamental en la reforma que impuso la tesis de Avogadro. El sistema de formulación y pesos atómicos resultante fue adoptado por la mayoría de los químicos, y es en esencia el que se usa actualmente.

A mediados del siglo XIX se crearon dos técnicas que resultarían fundamentales para el estudio de la estructura del átomo: la espectroscopía y los tubos de descarga. Entre 1859 y 1860 Robert Bunsen y Gustav Kirchhoff crearon el análisis de espectros. Los espectros atómicos son series de líneas que registran la energía emitida o absorbida por los átomos. En un espectrómetro se excitaba una muestra gaseosa, generalmente calentándola, y se hacía pasar la luz resultante por un prisma que separaba la energía de distintas frecuencias, que se imprimían haciéndolas pasar por una placa fotográfica. Si el espectro era de absorción lo que se descomponía era la luz que se hacía pasar a través de la muestra de gas, y se registraban las frecuencias que absorbía. El resultado era una tira de papel con series de líneas en distintas posiciones según los distintos elementos, que representaban las frecuencias de emisión o absorción características de cada elemento. Bunsen y Kirchhoff usaron la espectroscopía para el análisis químico, al poder identificar con esta técnica la presencia de sustancias nuevas en las muestras, y así consiguieron descubrir el cesio y el rubidio. Enseguida los científicos se dieron cuenta que las líneas de los espectros se disponían de forma periódica en series matemáticamente formulables, y posteriormente se asociarían con la estructura de los átomos.

Los tubos de descarga consistían en tubos de vidrio en los que se hacía parcialmente el vacío, por lo que en su interior quedaba un gas en concentración muy pequeña (denominado gas enrarecido). Dentro se alojaban además dos bornes separados (ánodo y cátodo) de un circuito eléctrico, y se estudiaba lo que ocurría en el interior cuando se hacía pasar una corriente eléctrica a través del tubo. El químico y físico inglés William Crookes fue el pionero en el campo de los tubos de descarga, al inventar el tubo de Crookes, un tubo de descarga experimental en el que pudo estudiar el comportamiento de los rayos catódicos que lo atravesaban. Crookes destacó por estos estudios de los rayos catódicos al resultar fundamentales para el desarrollo de la física atómica, puesto que ayudaron a desvelar la estructura del átomo. Sus investigaciones consistieron en observar los

efectos de las descargas eléctricas en el espacio oscuro alrededor del cátodo, situado en el interior de los tubos que tenían una atmósfera muy tenue de gas, actualmente es denominado espacio oscuro de Crookes en su honor. Demostró que los rayos catódicos se desplazaban en líneas rectas y producían fosforescencia al chocar con determinadas sustancias (luego estaban formados por partículas materiales cargadas negativamente). Además Crookes aplicó las técnicas espectroscópicas para estudiar los compuestos de selenio. En 1861 Crookes usó el mismo proceso para descubrir el talio en algunos depósitos seleníferos. Continuó trabajando con el nuevo elemento, lo aisló y estudió sus propiedades, y en 1873 determinó su peso atómico.

La contribución más importante del químico alemán Friedrich August Kekulé von Stradonitz fue su teoría estructural para los compuestos orgánicos, resumida en dos artículos publicados en 1857 y 1858 y desarrollada en gran detalle en su popular obra *Lehrbuch der organischen Chemie (Manual de química orgánica)*, cuyo primer tomo apareció en 1859 y terminó teniendo cuatro volúmenes. Kekulé explicó que los átomos de carbono tetravalentes (que pueden formar cuatro enlaces químicos) se unen unos a otros para formar cadenas, que denominó cadena de carbonos o carboesqueleto, y con el resto de valencias se pueden unir a otros tipos de átomos (como hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y cloro). Estaba convencido de que era posible encontrar esta estructura en todas las moléculas orgánicas, al menos en todas las conocidas en la época. Kekulé no era el único químico de la época en creerlo. El químico escocés Archibald Scott Couper publicó una teoría similar casi al mismo tiempo, y el ruso Aleksandr Butlerov hizo mucho por clarificar y expandir la teoría. Sin embargo Kekulé fue el principal difusor de la teoría y sus ideas prevalecieron en la comunidad científica.

En 1864, Cato Maximilian Guldberg y Peter Waage, a partir de las ideas de Claude Louis Berthollet propusieron la ley de acción de masas. En 1865, Johann Josef Loschmidt determinó el número exacto de moléculas que contiene un mol de sustancia, posteriormente denominado constante de Avogadro.

En 1865, August Kekulé se basó parcialmente en el trabajo de Loschmidt, entre otros, para establecer la estructura del benceno, explicándola como un anillo de seis átomos de carbono con enlaces simples y dobles alternados. La novedosa propuesta de Kekulé de estructura cíclica del benceno fue muy polémica pero nadie en la época aportó una mejor. Actualmente se sabe que gran parte de los compuestos orgánicos contienen estructuras cíclicas como el benceno, denominadas aromáticas.

En 1869, los científicos ya habían descubierto 66 elementos diferentes y habían determinado su masa atómica. Comprobaron que algunos elementos tenían propiedades químicas similares y hubo varios intentos de clasificarlos según algunas de ellas con más o menos acierto. En 1829 el químico J.W. Döbereiner organizó un sistema de clasificación de elementos en el que estos se congregaban en grupos de tres denominados tríadas. Las propiedades químicas de los elementos de una tríada eran similares y sus propiedades físicas variaban de manera ordenada con su masa atómica. En 1862 Alexandre-Emile Béguyer de Chancourtois publicó su hélice telúrica, una clasificación tridimensional de los elementos. En 1864 John Newlands propuso la ley de las octavas y el mismo año Lothar Meyer desarrolló otra clasificación con 28 elementos organizados según su valencia.

Pero quien terminó dando sentido a una lista ordenada de los elementos conocidos (que nos ayudaría a entender la estructura interna de los átomos) fue Dmitri Ivanovich Mendeléyev al desarrollar la primera tabla periódica de los elementos moderna. El químico ruso Mendeléyev intuyó que había algún tipo de orden entre los elementos y pasó más de treinta años recolectando datos y dando forma al concepto, inicialmente con la intención de aclarar el desorden para sus alumnos. Mendeléyev acomodó los 66 elementos conocidos en ese momento en su tabla periódica por orden creciente de peso atómico, pero también atendiendo a sus propiedades, y acertó al dejar huecos en la tabla para elementos todavía no descubiertos. Mendeléyev descubrió que cuando se ordenaban los elementos químicos en fila según aumentaba el peso atómico, hasta llegar a uno que tuviera propiedades similares al inicial, que se situaría en una nueva fila debajo, en la tabla resultante se encontraban patrones recurrentes, o periodicidad, en las propiedades de los elementos tanto en las filas (periodos) como en las columnas (grupos). Publicó su descubrimiento en 1869 en su obra *Principios de química*. Además su sistema le permitió predecir con bastante exactitud las propiedades de elementos no descubiertos hasta el momento. En su versión de la tabla de 1871, predijo las propiedades que tendrían probablemente tres elementos todavía no descubiertos a los que denominó ekaboro (Eb), ekaaluminio (Ea) y ekasilicio (Es), que coincidieron con las del escandio, galio y germanio, al ser descubiertos, lo que consiguió la aceptación generalizada de este sistema de ordenación.

Sin embargo, la tabla de Mendeléyev no era del todo perfecta. Posteriormente tras el descubrimiento de varios elementos nuevos y de perfeccionarse los métodos de determinación de las masas atómicas, se descubrió que algunos elementos no estaban en el orden correcto. La causa de este problema la determinaría más adelante el químico inglés Henry Moseley, cuando se conociera mejor la naturaleza del átomo, quien descubrió que lo que determinaba un claro patrón periódico de las propiedades de los átomos, es el número de protones que contiene cada elemento en su núcleo, o número atómico, y no la masa atómica. Además no aparecía ninguna columna para los gases nobles, pero en esas fechas no se conocía todavía ninguno.

La obra del físico estadounidense J. Willard Gibbs sobre las aplicaciones de la termodinámica fue fundamental para transformar la química física en una ciencia deductiva rigurosa. Durante el periodo de 1876 a 1878, Gibbs trabajó en los principios de la termodinámica, aplicándolos a los complejos procesos implicados en las reacciones químicas. Definió el concepto de potencial químico, o la tendencia de que una reacción química se produzca. En 1876, publicó su obra más famosa, *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances (Sobre el equilibrio de las substancias heterogéneas)*, una recopilación de sus trabajos de termodinámica y química física en la que desarrolla el concepto de energía libre para explicar la base física del equilibrio químico.<sup>92</sup> Con las ecuaciones de la energía libre, Gibbs relaciona matemáticamente todas las variables involucradas en una reacción química (temperatura, presión, volumen, energía y entropía). En este ensayo donde inicia sus teorías sobre las fases de la materia, considera a cada estado de la materia es una fase y cada sustancia un componente y las relacionó en una ecuación, conocida como regla de las fases de Gibbs, que sirve para determinar los grados de libertad de un sistema en equilibrio. En esta obra quizás su contribución más destacada es la introducción del concepto de energía libre, por lo que una de sus formas se denomina actualmente energía libre de Gibbs en su honor. La energía libre de Gibbs relaciona la tendencia de un sistema físico o químico a disminuir su energía y aumentar su desorden (entropía) simultáneamente en los procesos naturales espontáneos.