

## Controversias científicas en la Química del siglo XIX

Soledad Esteban Santos\* y Fernando Peral Fernández

**Resumen:** Se estudian algunos casos representativos de las controversias científicas que contribuyeron a consolidar la Química en el siglo XIX y a establecer las teorías actuales. Se analizan especialmente las polémicas relativas a las leyes de combinación, la simbología química, los inicios de la teoría estructural y la existencia real de átomos y moléculas. El estudio conjunto de estas controversias revela contradicciones tanto de tipo dialéctico (con oposición de contrarios) como dialógico (con entidades complementarias), y sugiere que un problema central que tuvo que afrontar la Química fue la plena aceptación de la naturaleza atómico - molecular de la materia.

**Palabras clave:** Controversias científicas, leyes de combinación, símbolos químicos, teoría estructural, atomismo.

**Abstract:** Some representative cases of the scientific controversies that led to consolidate Chemistry in 19th century and to establish the present theories, are studied. Polemics related with combination laws, chemical symbols, beginnings of structural theory, and real existence of atoms and molecules, are especially analysed. The global study of these controversies shows both dialectic (with opposition of contraries) and dialogue (with complementary entities) contradictions, and suggests that one of the central problems to be accomplished by Chemistry was the full acceptance of the atomic and molecular nature of matter.

**Keywords:** Scientific controversies, combination laws, chemical symbols, structural theory, atomism.

### Introducción

Contemplado desde la perspectiva científica, el siglo XVIII finaliza con la revolución química, personificada en la figura de Lavoisier, aunque tantos otros contribuyeran a su culminación. Muy pronto la nueva química, con sus ideas, entra en conflicto con la teoría del flogisto, dominante durante ese siglo. Y, rápidamente, esta última resulta la perdedora absoluta. Se cierra una etapa de la química y se abre otra. Aunque no por ello vayan a faltar las controversias. Cada vez hay más trabajos de investigación, descubrimientos, inventos, hallazgos... y, paralelamente, aumenta el número de revistas y de academias científicas, así como el de reuniones y congresos dedicados a publicar las innovaciones en química. El hombre de ciencia ya no está aislado en su laboratorio, sino que va a disponer de vías de comunicación para que sus colegas conozcan el fruto de sus esfuerzos. Surgen acuerdos y, tal vez, aún más desacuerdos: diferentes enfoques, distintos puntos de vista, disparidad de criterios, opiniones francamente contrapuestas o polémicas, tan fuertes en algunas ocasiones, que llegan a alcanzar el grado de verdaderas batallas científicas. No obstante, muy frecuentemente han dado un fuerte impulso al proceso dinámico de la química. De ahí el interés del estudio de las controversias suscitadas durante su desarrollo histórico para comprender cómo las principales ideas de esta ciencia se han ido concretando, dentro de una actividad en permanente construcción y revisión.

En este trabajo pretendemos examinar algunos de los casos más representativos de estas controversias.

### El caso de la composición de las combinaciones químicas o Berthollet contra Proust

Aunque la necesidad del rigor en la medida fuera anterior a Lavoisier,<sup>[1]</sup> fue él quien logró imponer esta idea en la mentalidad del experimentador. A partir de entonces, contemplar los aspectos cuantitativos de las reacciones químicas se convierte en una pieza fundamental de la investigación.

La nueva orientación de la química pronto se manifiesta en la polémica acerca de la estequiometría de los compuestos químicos. Sus protagonistas son ambos franceses y, asimismo, químicos brillantes (Figura 1).

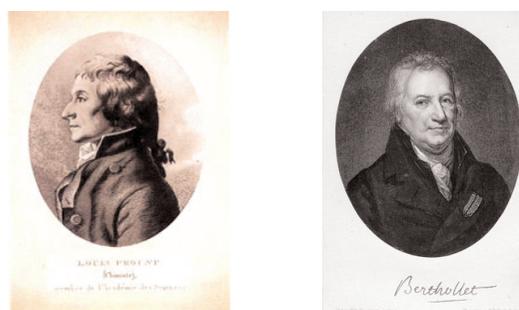


Figura 1. Proust y Berthollet.

**Joseph-Louis Proust** (1754–1826) fue, al igual que Lavoisier, alumno del prestigioso profesor y químico flogístico Rouelle. Él mismo se convirtió también en profesor. Pero ante todo Proust fue un gran experimentador, fundamentalmente como analista, por lo que su investigación esencial la realizó caracterizando multitud de compuestos.<sup>[2]</sup> Constató así la diferencia entre combinación química y mezcla: en la primera, la composición que revelaban los análisis cuantitativos era siempre la misma, mientras que en la segunda, la composición era variable.

De esta manera, enunció en 1801 la *ley de las proporciones definidas* –o de la composición definida–, su contribución más señera y por la que su nombre ha quedado para la histo-



S. Esteban<sup>a</sup>



F. Peral<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Dpto. Química Orgánica y Bio-Orgánica.

<sup>b</sup>Dpto. Ciencias y Técnicas Fisiológicas.

Facultad de Ciencias. UNED

Paseo Senda del Rey, 9 - 28040 Madrid

C-e: [sesteban@ccia.uned.es](mailto:sesteban@ccia.uned.es); [fperal@ccia.uned.es](mailto:fperal@ccia.uned.es)

Recibido: 22/12/2006. Aceptado: 04/06/2007.

ria de la química. Mediante ella expresó que una combinación química determinada tendría siempre la misma composición. O, dicho de otra forma, cuando dos elementos reaccionaban entre sí para formar un determinado compuesto lo hacían en una relación de peso invariable.

Por su parte, **Claude-Louis Berthollet** (1748–1822), fue primero discípulo y después colaborador de Lavoisier, principalmente en la elaboración de la nueva nomenclatura. Y, como Proust, fue profesor, ejerciendo su actividad docente en París. Sin embargo, en esta labor no resultó muy brillante, debido más que nada a sus pocas dotes como comunicador, aunque tuvo importantes alumnos y asistentes —entre los que se encontraba Gay-Lussac— a los que siempre orientó y ayudó. Como investigador, por el contrario, destacó sobremanera. Era también un gran erudito, considerado por Napoleón como uno de sus sabios oficiales, por lo que le acompañó en la expedición a Egipto de 1798, en la que se encontró la famosa piedra de Rosetta.

En ese país observó Berthollet los enormes depósitos de carbonato sódico en las orillas de sus lagos salados (es decir, el *natrón* de los egipcios). Estudió la formación de este producto, llegando a la conclusión de que se originaría por reacción de la sal (cloruro sódico) disuelta en las aguas con la piedra caliza. Pero esta reacción era precisamente la inversa de la que tenía lugar en el laboratorio, por lo que supuso que la gran concentración de sal en el agua forzaría a que la reacción tomase un sentido opuesto al habitual. Escribe así en 1801 una memoria sobre la acción de las masas, acerca del papel que la cantidad o masa de un reactivo podía desempeñar en una reacción.<sup>[3]</sup> Y es también lo que le hizo afirmar que las sustancias se combinaban en proporciones variables e indefinidas y que la composición de las especies químicas originadas dependía de la forma en que se hubiesen preparado. Rebatía con firmeza las ideas de Proust, argumentando que la composición cuantitativa de una combinación no era constante, sino que dependía de las cantidades de reactivos que intervinieran en la reacción correspondiente, con lo que las sustancias no se combinarían en una proporción fija. La postura de Berthollet se veía reforzada por las desviaciones a la ley de Proust, desviaciones que para éste último se deberían tan sólo a errores experimentales. Y efectivamente así fue, ya que poco después y gracias a **Jöns Jacob Berzelius** (1779–1848), una de las más grandes figuras de la comunidad científica de aquellos tiempos, se obtuvieron resultados más exactos. A la larga triunfó, pues, Proust, con lo cual su ley fue unánimemente aceptada.

En el fondo la idea de Berthollet no era en absoluto descabellada, sino que puede relacionarse con lo que después se enunciaría como *ley de acción de masas*. En realidad hacía referencia a vidrios y aleaciones. Por otra parte, con posterioridad se han ido encontrando materiales que no cumplen la ley de Proust, ya que su composición química no es constante, sino que varía dentro de unos límites, como ocurre en ciertos semiconductores y en sustancias con defectos en su red cristalina. El número de estos compuestos, que podríamos clasificar como no-estequiométricos, ha ido creciendo sobre todo a partir de la Segunda Guerra Mundial, y se les denominó *berthollidos*, mientras que los que sí siguen la ley son los tal vez injustamente llamados *daltónidos*, nombre dado en honor a Dalton —que no de Proust— por la aportación fundamental que aquél hizo en este sentido con su *ley de las proporciones múltiples*.

No obstante, hay que considerar los aspectos positivos de esta polémica. Impulsó a que muchos químicos comprobaran en el laboratorio las ideas de ambos investigadores, a fin de determinar quién era el dueño de la razón. Y, en definitiva, dio lugar a que aumentase el número de datos sobre la composición química de gran cantidad de sustancias. Con todo lo cual, la química siguió avanzando.<sup>[4]</sup>

### Ley de combinación de gases: ¿átomos o volúmenes?

Otro de los grandes químicos franceses, **Joseph Louis Gay-Lussac** (1778–1850), era un hijo de la Revolución y desarrolló una intensa labor científica y política durante toda su vida.<sup>[5,6]</sup> En su juventud recibió una formación amplia en materias científicas y, necesitado de empleo, obtuvo una recomendación para trabajar como asistente de Berthollet en la prestigiosa Escuela Politécnica de París, fundada en 1794 y sostenida por Napoleón como vivero de los talentos científicos y técnicos que requería su proyecto de gobierno para Francia. Berthollet quedó impresionado por las habilidades de su joven ayudante y le propuso que trabajase también para él en la casa de campo que poseía en la localidad de Arcueil, situada junto a la residencia del no menos célebre Laplace. En ese ambiente, el joven Gay-Lussac tenía la oportunidad de conocer a muchos científicos que visitaban a su patrón y de asistir interesado a las discusiones que mantenían entre ellos.

La habilidad de Gay-Lussac para experimentar con gases le llevó a confirmar en 1802, de modo cuantitativo, la ley que rige la expansión térmica de estas sustancias a presión constante,<sup>[7]</sup> que **Jacques Alexander César Charles** (1746–1823) había explorado en 1787 y que constituye una de las bases de la ecuación de estado de los gases ideales. Más adelante se interesó por otros estudios de orientación más química. Las relaciones de su entorno social le llevaron a tratar a **Alexander von Humboldt** (1769–1859), explorador y geógrafo de amplios intereses que incluían las reacciones en fase gaseosa. En una serie de experimentos conjuntos realizados hacia 1805 encontraron que 100 volúmenes de oxígeno se combinan con unos 200 volúmenes de hidrógeno.<sup>[8]</sup> Dado que se formaban sólo 200 volúmenes de agua, se producía una contracción de volumen respecto de los 300 volúmenes de la mezcla inicial. Este tipo de relaciones numéricas simples eran muy significativas en esa época, en la que se gestaban las grandes leyes de discontinuidad características de la Química.

Prosiguiendo estos estudios, Gay-Lussac publicó en 1809 unos resultados acerca de la combinación de sustancias gaseosas, en los que enunciaba la *ley de volúmenes de combinación*, según la cual los gases reaccionan entre sí cumpliendo relaciones de volúmenes muy simples.<sup>[9]</sup> Sus mediciones eran muy cuidadosas y dedicaban una especial atención a la contracción de volumen que se producía en muchos casos, que seguía también una ley regular. Ello se debía a la intención de evitar el concepto de "átomo", que muchos químicos consideraban tan sólo una especulación filosófica, utilizando en su lugar magnitudes más apropiadas para unas definiciones precisas, tales como los volúmenes. De hecho, las regularidades observadas estaban apoyadas por muchos datos experimentales, que no sólo procedían del propio trabajo de Gay-Lussac, sino también de la revisión crítica que había realizado de los resultados previos de otros autores, entre ellos Berthollet y Davy.

Entre las combinaciones gaseosas que Gay-Lussac había investigado, se encontraban la del HCl y el NH<sub>3</sub>, que reaccionaban en la relación 1:1; la del CO y O<sub>2</sub>, que era 2:1; la del BF<sub>3</sub> y NH<sub>3</sub>, que podía ser 1:1 y 1:2; la del CO y NH<sub>3</sub>, también 1:1 y 1:2, y la del N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, que resultaba especialmente intrigante porque podía ser 2:1, 1:1 y 1:2. Por tanto, en unos casos se producía contracción de volumen y en otros no. Para interpretar estos resultados, Gay-Lussac propuso que las combinaciones se realizaban de modo continuo, de acuerdo con la *ley de las proporciones indefinidas* de su maestro Berthollet, pero estaban especialmente favorecidas cuando los elementos cumplían relaciones sencillas o proporciones múltiples, según lo que denominaba "*la ingeniosa idea*" de Dalton. Con esta componenda intentaba conciliar dos teorías resueltamente contradictorias (Figura 2).

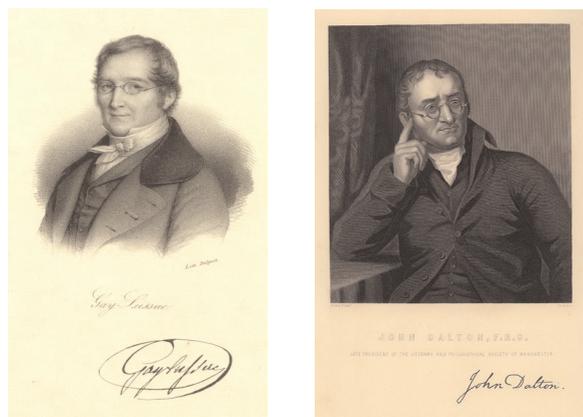


Figura 2.- Gay-Lussac y Dalton.

Por su parte, el químico inglés **John Dalton** (1766–1844) sostenía en su obra *A New System of Chemical Philosophy* (1808) que los átomos iguales no se podían combinar, debido a sus repulsiones mutuas, y sugería que las regularidades de las combinaciones tendrían que observarse en los pesos atómicos relativos, pero no consideraba para nada los volúmenes.<sup>[10]</sup> Además, las reacciones entre gases tendrían que producir necesariamente un descenso en el número de átomos libres y por tanto tendrían que ir acompañadas siempre por una contracción de volumen, contrariamente a lo observado recientemente por Gay-Lussac. En consecuencia, en una nueva entrega de su obra publicada en 1810, Dalton criticó fuertemente la precisión cuantitativa de las medidas así como las generalizaciones efectuadas por Gay-Lussac, que en su opinión sólo podían considerarse como meras aproximaciones.<sup>[11]</sup>

Además de los aspectos científicos, la polémica tenía aspectos nacionalistas, en parte metodológicos y en parte originados por las guerras napoleónicas que enfrentaban entonces a Francia e Inglaterra, pues Dalton identificaba las ideas de Gay-Lussac con lo que denominaba "*la doctrina francesa*". No se dejó convencer siquiera por la actitud más favorable de Berzelius y otros importantes químicos de la época, que encontraron las relaciones de volumen muy convenientes para interpretar las reacciones gaseosas y calcular los pesos atómicos de las sustancias implicadas. En particular, **Amadeo Avogadro** (1776–1856) se inspiró en la ley de los volúmenes de combinación para formular en 1811 su célebre hipótesis, según la cual volúmenes iguales de gases en idénticas condiciones de presión y temperatura contienen el mismo número de moléculas.

La solución al problema se demoró durante medio siglo, hasta que **Stanislaw Cannizzaro** (1826–1910) presentó en el congreso de Karlsruhe de 1860 su célebre propuesta acerca de la distinción entre el peso atómico y el peso molecular de los elementos gaseosos, basada precisamente en la hipótesis de Avogadro. Así se puso en claro que podían existir moléculas diatómicas homonucleares, del tipo del N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, además de las heteronucleares, del tipo del CO y NO. En combinaciones que tenían lugar en la relación 1:1, se producía simplemente un intercambio de átomos y no había contracción de volumen. Desde nuestro punto de vista actual puede parecer que Dalton había confundido los conceptos de átomo y molécula, como era habitual en ese período,<sup>[12]</sup> pero tampoco Gay-Lussac había llegado a comprender del todo el alcance de su propio descubrimiento. De hecho, la relación entre el número de moléculas y el volumen del sistema, destacada por Avogadro, era una de las premisas de la ecuación de estado de los gases ideales, que completaba a la relación entre el volumen y la temperatura descubierta anteriormente por Charles y el propio Gay-Lussac. Tanto Gay-Lussac como Dalton habían defendido aspectos parciales de una misma verdad, sin que la controversia entre ambos pudiese resolverse en ese momento porque se había planteado de modo prematuro para los conocimientos de la época. Aún así es indudable que resultó fecunda, ya que sin ella no se habría podido concretar la diferencia entre átomo y molécula, que tiene una importancia clave dentro de la teoría química.

### Símbolos químicos, otro tema muy controvertido

Ya Lavoisier había apuntado la necesidad de sistematizar de una forma u otra la nomenclatura química. Epónimos, como sal de Glauber, o nombres impregnados de un sentido fantástico o poético, como cristal de Luna, azafrán de Marte o flores de cinc, muchos de los cuales se venían empleando desde las épocas alquimistas para designar los productos químicos, debían ser sustituidos por otros que proporcionasen datos sobre la constitución de la sustancia en cuestión y sobre su estado de oxidación. Este proyecto venía a enlazar con el viejo sueño de construir un idioma universal en el que cada palabra no fuese arbitraria, sino que contuviese la definición de sí misma. Además, los nombres de aquellas sustancias que no podían descomponerse en otras, es decir, sustancias simples o *elementos*, serían la base de la nomenclatura de las sustancias compuestas. Los compuestos vendrían así designados de acuerdo a los elementos que los integraran. Sulfato de sodio, nitrato de plata, óxido de hierro u óxido de cinc serían, respectivamente, los nuevos nombres de los compuestos antes mencionados. Lavoisier colaboró así, junto a sus seguidores Guyton de Morveau, Berthollet y Fourcroy, en la obra *Méthode de la Nomenclature Chimique*, publicada en 1787.<sup>[13]</sup>

Un problema análogo surge con la manera de representar las sustancias. Los alquimistas utilizaban un signo para cada una, pero como con la llegada de la "nueva" química se desarrollan los métodos de análisis y de síntesis, el descubrimiento de elementos y compuestos toma un ritmo acelerado. Se hace evidente que ese sistema de representación ya no es válido; la creación de una simbología más general y eficaz se convierte en un imperativo inexcusable. Es en este punto cuando Dalton tiene la gran idea: emplear un símbolo específico para

cada elemento, mientras que los compuestos estarían representados por la yuxtaposición de los elementos que los formasen. En este sentido, Lavoisier había intentado representar los productos químicos según las pautas de **Jean Henri Hassenfratz** (1755–1827) y **Pierre Auguste Adet** (1763–1834), quienes se valían de determinadas figuras geométricas, como líneas rectas con distintas inclinaciones, círculos, semi-círculos o triángulos<sup>[2]</sup> (Figura 3).

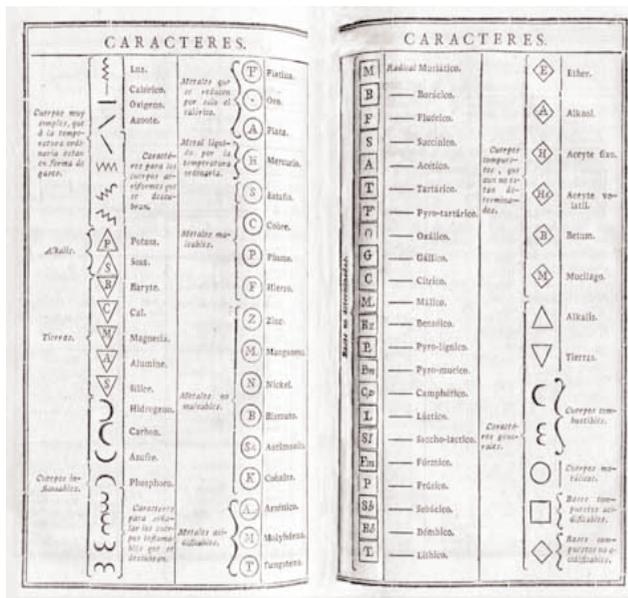


Figura 3. Símbolos de Hassenfratz y Adet.

En el caso de Dalton los símbolos consistían básicamente en pequeños círculos con alguna "señal distintiva en su interior" (punto, raya, letras, etc.), como él mismo explicaba en su *A New System of Chemical Philosophy*<sup>[10]</sup> Dalton llega a representar 20 elementos (aunque algunos de estos elementos eran realmente compuestos, como posteriormente se demostró) y 17 compuestos (Figura 4).

Si bien en Lavoisier el referente es el cuerpo simple o elemento, en los símbolos de Dalton el referente es el átomo.<sup>[3]</sup> Éste último consigue con sus símbolos lo que aquél ya había sugerido: representar la reacción química mediante una ecuación, con lo que su expresión resultaba mucho más

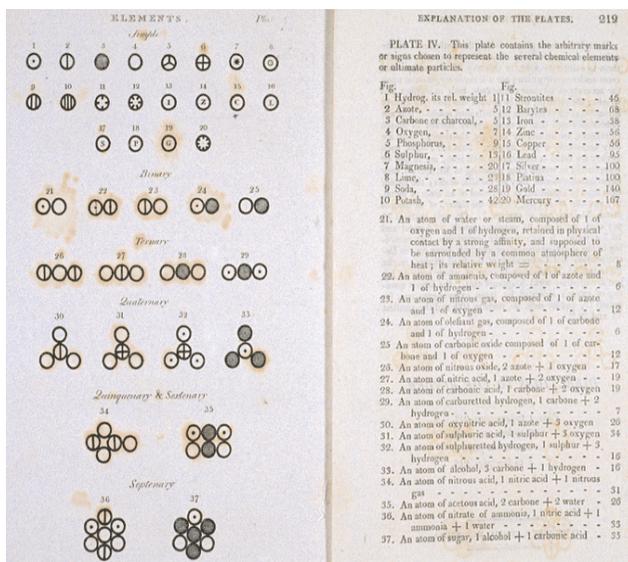


Figura 4. Símbolos de Dalton.

cómoda, pues se podía visualizar rápidamente a través de esas formas abreviadas que representaban los elementos. Pero además, en el caso de Dalton, el átomo y su representación toman un carácter cuantitativo. Su simbología tiene, pues, además de un valor práctico un fuerte contenido teórico acorde con la teoría atómica.

Era una idea brillante la de Dalton, pero no así los signos que diseñó, puesto que implicaban una considerable dificultad para los tipógrafos a la hora de imprimirlos y, además, iban resultando confusos a medida que se descubrían elementos nuevos. Por ello, no tuvieron demasiado éxito entre los químicos y surgieron otros símbolos que si bien de fondo tenían el mismo significado, de forma eran muy distintos. Es aquí cuando aparece de nuevo en escena **Berzelius**, porque unos años después (1813) introduce un sistema de símbolos basados en el nombre de los elementos en latín.<sup>[2]</sup> El cobre sería Cu, el azufre S o el oxígeno, O. El óxido de cobre quedaría, según Berzelius, Cu+O, aunque luego, por simplificar el sistema, lo escribiría como CuO. Después, simplificando aun más, llegó a representar el oxígeno como un simple punto y el azufre, como una tilde sobre el átomo al que estuviera unido. Por ejemplo, el sulfuro de cobre sería entonces Cú. El número de átomos en un compuesto lo indicaba mediante superíndices (así S<sup>2</sup>O<sup>3</sup>), que posteriormente fueron convertidos por Liebig en los subíndices que hoy en día escribimos. Y, continuando con sus simplificaciones, cuando un elemento estaba subrayado (o también con una barra a la mitad) significaba que había dos átomos de dicho elemento (así, H sería como escribiríamos la fórmula del agua).

Este nuevo sistema de símbolos de Berzelius no empezó a ser aceptado y utilizado hasta aproximadamente 1830, ya que al principio tuvo fuertes críticas debidas en gran manera a la confusión producida paradójicamente con tantas simplificaciones. Su empleo fue sobre todo muy útil en química orgánica, lo cual a su vez dio un impulso a su extensión a toda la química. Curiosamente, fue en Gran Bretaña donde recibió una mayor acogida, siendo **Thomas Graham** (1805–1869) uno de los primeros en tomar partido por esta simbología. Y, sobre todo, gracias a la recomendación de la *British Association for the Advancement of Science*, en 1837. Poco después de este hecho, Dalton escribió sobre estos símbolos acerbos críticas, donde expresiones tales como "los símbolos de Berzelius son espantosos" o que "parecen un caos de átomos" hablan por sí solas de la opinión del creador de la teoría atómica. Pensaba, asimismo, que Berzelius se había apoderado de su idea y que la había transformado a su conveniencia. Incluso, en ese mismo año Dalton (1837) sufrió un infarto tras una fuerte discusión acerca de este tema.

No obstante, la raíz de esta profunda animadversión de Dalton ante los símbolos de Berzelius habría que buscarla con gran seguridad en otro lugar. Precisamente, en asuntos relacionados con la teoría atómica. Así, en la defensa que Berzelius hizo de la ley de los gases de Gay-Lussac, mientras que Dalton la atacaba duramente. Pero ante y sobre todo, en la decepción manifestada por Berzelius al leer el *New System* de Dalton, alegando razones tales como que su autor (es decir, Dalton) era "incorrecto" o que se permitía "unas equivocaciones... que nos dejan atónitos ante ellas".<sup>[2]</sup>

En cualquier caso, aunque era evidente la necesidad de utilizar unos símbolos para representar las sustancias químicas, la elección del sistema de símbolos resultó verdaderamente problemática.<sup>[14]</sup>

## Liebig versus Wöhler o el comienzo de una gran amistad

Nos encontramos en los años veinte del siglo XIX. Los grandes maestros de la química de este siglo crean escuela y, entre sus discípulos, va surgiendo una segunda generación de químicos ilustres. Tal es el caso de **Justus von Liebig** y de **Friedrich Wöhler** (Figura 5). Ambos alemanes, toman rumbos geográficos muy distintos en sus inicios a la investigación. Muy joven, en 1822, Liebig (1803–1873) consigue una beca para estudiar en París, mientras que Wöhler (1800–1882) en esos momentos se encuentra en Estocolmo, como discípulo nada menos que de **Berzelius**. Pero Liebig no le iba a la zaga, pues pronto comenzó a trabajar en el laboratorio de **Gay-Lussac** y de **Louis Jacques Thenard** (1777–1857). Tras aprender las técnicas de análisis más actuales en aquella época para sustancias animales y vegetales, se dedicó a seguir estudiando un compuesto que había preparado en Alemania, concretamente en la ciudad de Erlangen, en cuya universidad había estudiado y trabajado como ayudante de la cátedra de química. Se trataba de un explosivo que contenía plata, al que Liebig bautizó como fulminato de plata, ya que afirmaba que era una sal de un ácido orgánico desconocido, el ácido fulmínico. Termina su análisis en París y lo publica junto con Gay-Lussac en 1824. En esos días Wöhler, en Estocolmo, estaba trabajando con cianatos, una de sus primeras investigaciones y que unos años más tarde (1828) le conduciría a su famosa síntesis de la urea, precisamente a partir de cianato de amonio. Analiza un compuesto de plata y llega a la conclusión de que se trata de una sal de ese metal de un ácido orgánico también desconocido, el ácido ciánico. Y obtiene unos resultados que eran idénticos a los conseguidos por Liebig para su ácido fulmínico.



Figura 5. Liebig y Wöhler.

En ese tiempo ya está totalmente aceptada la ley de combinación de Proust y se piensa que las propiedades de las sustancias dependen fundamentalmente de su composición. En consecuencia, surge inmediatamente el dilema: siendo los dos compuestos de propiedades bien diferentes, ¿quién tiene la razón en la veracidad de esos análisis, Liebig o Wöhler? Liebig, llevado por su carácter más bien agresivo, afirma rápidamente que Wöhler era quien se había equivocado en su trabajo, pero al repetir con gran cuidado los análisis del cianato de plata se da cuenta de que su colega tenía razón y admite generosamente el error de su acusación. Y, dando un paso hacia adelante, abre las puertas al inicio de una larga amistad entre ambos que queda plasmada en una intensa comunicación epistolar integrada por más de mil cartas.<sup>[2]</sup>

Pero, ¿a qué era debido que compuestos de composición idéntica tuvieran propiedades tan distintas? Gay Lussac lo atribuyó a la diferente manera de combinarse los átomos en cada compuesto.<sup>[15]</sup> Pero será el gran Berzelius quien dé la

solución definitiva a esta cuestión al proponer el concepto general de isomería (1831), afirmando que en esos compuestos isómeros los átomos estarían dispuestos de forma diferente.<sup>[16]</sup> Sin proponérselo, Liebig y Wöhler habían dado la clave para explicar la enorme cantidad de compuestos orgánicos, lo cual había provocado que la química orgánica resultase "un bosque espeso" o "una selva tropical", según palabras del mismo Wöhler.

En relación con el fulminato de plata hay que advertir que no debe confundirse con la plata fulminante, como a veces erróneamente se ha hecho,<sup>[17]</sup> sustancia que por otra parte había recibido tal nombre del mismo Berthollet, que lo descubrió en su estudio sobre el comportamiento de los óxidos metálicos frente a los álcalis (observaciones publicadas en 1788 en su libro *Combinations des Oxydes Métalliques avec les Alcalis et la Chaux*).<sup>[18]</sup>

Y en cuanto a nuestros dos protagonistas, pronto se convierten en brillantes químicos. Liebig, tras su etapa parisina, se traslada en 1824 a la Universidad de Giessen, donde se le había otorgado un puesto académico, gracias a la recomendación de von Humboldt, entonces embajador de Prusia en Francia y al que había conocido en París. Liebig crea en Giessen unos laboratorios donde enseñó la química práctica, que llegaron a tener tal fama que acudieron a ellos alumnos de todas partes. Se dedicó sobre todo al análisis de los compuestos orgánicos. Asimismo, se le puede considerar el fundador de la química agrícola, al introducir el uso de abonos minerales,<sup>[19]</sup> mientras que en química fisiológica creó un método para preparar extracto de carne, hecho por el que tal vez sea más recordado por el gran público. Por su parte, Wöhler tuvo una vida menos intensa y atractiva que la de Liebig, pero fue otro gran químico, como docente y como investigador. Este médico que muy pronto se decantara por la química, durante muchos años fue profesor en la ilustre Universidad de Göttingen.

A raíz de su breve pero intensa polémica surge una profunda amistad entre ambos científicos,<sup>[20]</sup> y esto a pesar de tener temperamentos muy distintos: algo violento el de Liebig, aunque de gran nobleza y sinceridad; mucho más tranquilo el de Wöhler, con cierta dosis de sentido del humor. Pero además, trabajan juntos, siendo uno de los más importantes frutos de esa labor conjunta el descubrimiento del radical benzoílo, a raíz de su investigación con el aceite de almendras amargas.<sup>[3]</sup>

Una polémica fue el punto de partida de una significativa colaboración científica, que sin duda alguna contribuyó al progreso de la química.

## Sobre las combinaciones orgánicas: una polémica con varios focos

Todo comienza en París, hacia 1830, durante una recepción real en las Tullerías. Las velas encendidas para iluminar la cena desprenden unos vapores acres e irritantes. Se pide a **Jean Baptiste Dumas** (1800–1884), considerado como el mejor químico francés del momento, que busque la forma de evitar este problema. Descubre que éste es debido al cloro empleado para blanquear las grasas animales con las que se fabricaban las velas, por lo que al arder se producía cloruro de hidrógeno. El problema se resuelve fácilmente, utilizando ácido sulfúrico en vez de cloro. Pero da lugar a que Dumas

comience a investigar sobre la reacción de este elemento con los ácidos grasos. Descubre en uno de sus experimentos que en el cloroforno el átomo de hidrógeno era sustituido por un átomo de cloro. Ya anteriormente había evidencia de procesos similares, al comprobarse que en determinados procesos orgánicos se había producido un cambio de hidrógeno por cloro. Así fue señalado por Gay-Lussac en sus trabajos con cianógeno (1823) o por Liebig y Wöhler en el benzaldehído, durante su famosa investigación con el aceite de almendras amargas (1831). Por otra parte, en aquellos días, **Auguste Laurent** (1807–1853), un joven ingeniero experto en cristalografía pero atraído hacia la química orgánica, trabaja como asistente de Dumas, quien también le dirige la tesis doctoral. Lleva a cabo reacciones con antraceno y encuentra que en sus nitro y dinitro derivados el grupo nitro ha reemplazado al hidrógeno.<sup>[21]</sup> Dumas relaciona estas observaciones con sus propios hallazgos y en 1834 expone, a modo de ley empírica, que sustancias conteniendo hidrógeno, sometidas a la acción del cloro, bromo o yodo podían perder un hidrógeno ganando en su lugar un halógeno. Verdaderamente, Dumas no habló de una reacción de sustitución, sino de un intercambio o *metalepsia* (en griego, intercambio) hidrógeno/halógeno.<sup>[22]</sup> ¿Por qué este cuidado con determinadas palabras que, en el fondo, venían a tener el mismo significado final?

La respuesta hay que buscarla en Berzelius –quien de nuevo aparece aquí– y en su teoría del *dualismo electroquímico*. En la década de 1810 el gran químico sueco había desarrollado una teoría electroquímica de la materia. Cada cuerpo, simple o compuesto, estaría caracterizado por una polaridad eléctrica, bien positiva o bien negativa, por lo que Berzelius los clasifica en electropositivos y electronegativos, respectivamente. De esta manera, las reacciones químicas se explicarían sobre la base de dos fuerzas opuestas de tipo eléctrico; es decir, se trata de un dualismo, que justifica la afinidad sobre la base de la electricidad.

Esta teoría, creada en principio para los compuestos minerales o inorgánicos, fue extendida posteriormente por Berzelius a las combinaciones orgánicas. Según el dualismo electroquímico, no cabía la posibilidad de la sustitución de un hidrógeno, elemento electropositivo, por uno electronegativo (como son los halógenos), a no ser que se produjera también un cambio drástico en las propiedades de las sustancias implicadas.<sup>[23]</sup> Pero Laurent había comprobado en sus trabajos con derivados de antraceno –hidrocarburo del que él es el descubridor– que éstos mantenían fundamentalmente sus propiedades a lo largo de varios procesos de este tipo. Luego, la teoría dualista no resulta válida para estos compuestos, por lo que no se conforma con dar a conocer simplemente esos resultados, tal y como hizo su maestro Dumas, sino que va mucho más allá. Publica en 1836 una memoria,<sup>[24]</sup> en la que se atreve a atacar directamente el dualismo electroquímico de Berzelius. Es fácil deducir la reacción de este último, una de las personalidades más influyentes entre los químicos de la época. Acoge las ideas de Laurent con frialdad y desprecio. No obstante, el dualismo de Berzelius aplicado a los compuestos orgánicos empieza a tambalearse. Y las relaciones entre Laurent y Dumas, también, ya que éste no apoya a su discípulo.

Laurent, sin embargo, no se detiene por ello y en 1837, al presentar su tesis doctoral, *Recherches diverses de Chimie Organique*,<sup>[25]</sup> aparte de criticar el dualismo electroquímico propone su propia teoría sobre las combinaciones orgánicas,

la teoría del núcleo. Señala que en los compuestos orgánicos existirían unos "núcleos" o radicales fundamentales que funcionarían a modo de entidades de las que se formarían radicales derivados. Además, llevado por sus conocimientos en cristalografía, confiere a esos núcleos unas características geométricas: habría un carbono en cada vértice de un prisma y un hidrógeno en el centro de cada arista, pudiendo estos hidrógenos ser sustituidos por otros grupos.<sup>[2]</sup>

Se multiplican las críticas a esas propuestas de Laurent, sobre todo por parte de Berzelius, que se considera ofendido, acusando también a Dumas. Éste no se atreve a contradecir a Berzelius y tacha de "burda exageración" las afirmaciones de su pupilo e, incluso, le desacredita públicamente. Pero a pesar de esto, continúa su investigación en la misma línea y en 1838 encuentra otro dato a favor de los postulados de Laurent: que al tratar ácido acético con cloro se obtiene muy fácilmente ácido tricloroacético, de propiedades muy parecidas al anterior. Era, pues, muy posible que la idea de la sustitución fuera cierta. Propone entonces Dumas, en 1839, su teoría de la sustitución y la de los tipos, a las que sigue una teoría unitaria para los compuestos orgánicos, según la cual considera la molécula de tales compuestos como un todo, en el que existirían partes que podrían ser sustituidas. Aunque no admitiera sus planteamientos geométricos, Dumas sin duda estaba influido por las ideas de Laurent, pero se atribuye la paternidad de todas estas propuestas, con lo que se agrava la tensión ya existente entre ambos.<sup>[15]</sup> El coste para Laurent será muy alto porque se ve relegado por el poderoso Dumas desde París –epicentro científico de la Europa de aquellos días– a provincias y forzado así a realizar su investigación con muchos menos medios.

Ante todas las pruebas experimentales Berzelius, por su parte, trató de adaptar su teoría a esos nuevos descubrimientos, explicando que lo que realmente se producía era un reordenamiento de radicales. Aunque ya la evidencia fue total cuando **Louis Melsens** (1814–1886), otro alumno de Dumas, demuestra en 1842 que el ácido tricloroacético, a su vez, puede pasar a ácido acético por simple acción del hidrógeno. Toda la comunidad científica, incluido Berzelius, tiene que admitir el fenómeno de la sustitución.

Las brillantes ideas incluidas en la teoría del núcleo de Laurent pueden considerarse como el origen de la estereoquímica moderna, al implicar una estructura tridimensional en los compuestos orgánicos. Y también fueron decisivas para la interpretación futura de la cadena hidrocarbonada. Pero la clarividencia de su autor mereció tan sólo rechazo, agrias críticas e, incluso, burla entre muchos de sus colegas, como tantas veces ha ocurrido ante las nuevas ideas contrarias a las corrientes científicas del momento.<sup>[26]</sup>

En este rifirrafe los principales protagonistas fueron el triángulo constituido por Laurent, Berzelius y Dumas (Figura 6), pero asimismo hubo otros actores secundarios. Tales fueron Liebig y Wöhler, al lado de Berzelius, y también Kolbe. Pero Laurent asimismo contó con partidarios, que aunque no numerosos sí le defendieron sincera y ardientemente. Entre estos estarían Wurtz, Williamson, Pasteur y, sobre todo su gran amigo, colaborador y compañero de desgracias Gerhardt.<sup>[27]</sup> Éste adopta la teoría del núcleo y crea una nueva teoría de los tipos con la que alcanza el objetivo de realizar una clasificación de los compuestos orgánicos sobre la base del fenómeno de la sustitución.

No obstante, estas teorías que tanto han contribuido a la génesis de la nueva química orgánica, han sido en realidad fruto de la interacción de las ideas de todos estos científicos, a pesar de la dura contienda entre muchos de ellos. El desarrollo creciente de la química orgánica dio, pues, ocasión a importantes polémicas, como acabamos de ver. Y he aquí otra que permitió alcanzar una percepción inédita de la estereoquímica de los compuestos del carbono.



Figura 6. Laurent, Berzelius y Dumas.

### Estructura espacial: ¿las moléculas tienen cuerpo?

La célebre polémica entre Kolbe y van't Hoff, que abrió paso al moderno concepto de estructura molecular, es sólo en apariencia un caso típico de conflicto entre generaciones, pues encierra también aspectos más profundos de controversia conceptual. El representante de la generación establecida, **Hermann Kolbe** (1818–1884), era editor desde 1870 de la revista *Journal für Praktische Chemie*, que en cierto modo utilizaba para imponer sus propias ideas y criticar las que no le complacían, particularmente aquellas que pretendían utilizar fórmulas estructurales para los compuestos orgánicos. En contraste, **Jacobus Henricus van't Hoff** (1852–1911) era un químico joven, con ideas nuevas que todavía no había plasmado en su tesis doctoral en realización, pero que ya chocaban con la doctrina imperante. En un trabajo publicado en 1874<sup>[28]</sup> y un opúsculo titulado *La Química en el Espacio*, publicado al año siguiente,<sup>[29]</sup> defendía la necesidad de considerar la orientación espacial de los átomos dentro de las moléculas, y en concreto postulaba que las fuerzas de unión del átomo de carbono están orientadas hacia los vértices de un tetraedro (Figura 7).

Realmente, estos trabajos no formaban parte de la tesis de van't Hoff, sino que recogían un estudio marginal, tal vez influido por Kekulé y Wurtz, que habían sido sus profesores en Bonn en 1872–1873 y en París en 1874, respectivamente. Recordemos que Kekulé había propuesto la unión entre átomos de carbono tetravalentes como base estructural de las cadenas orgánicas, en tanto que Wurtz era amigo de Laurent y defendía sus ideas sobre la teoría del núcleo en los compuestos orgánicos, con connotaciones geométricas.

La nueva proposición chocó con la fuerte resistencia de los químicos tradicionales a sustituir las fórmulas moleculares planas utilizadas hasta el momento por estructuras tridimensionales. Es revelador que en una carta dirigida al químico inglés Frankland en 1866, Kolbe sentenciaba con dogmatismo que había que abstenerse de esbozar la distribución espacial de los átomos tanto "como la Biblia nos previene de hacer representaciones visuales de la divinidad".<sup>[30]</sup> No resulta extraño, pues, que criticara las proposiciones de van't Hoff desde una posición de superioridad, con la intención de ridiculizarlas, quejándose de la deficiente formación química de los jóvenes y de la tentación de lanzarse a teorizar sin una

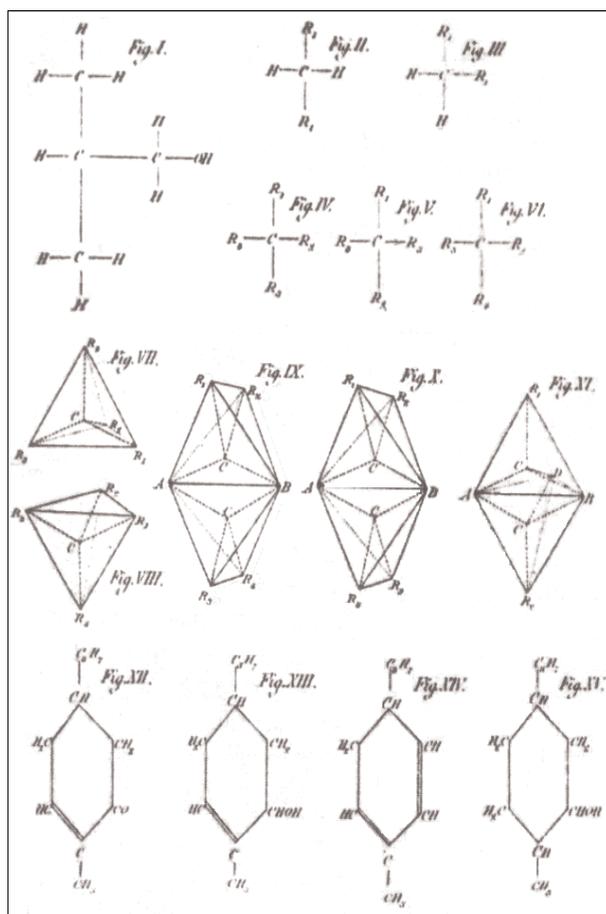


Figura 7. Modelos espaciales de moléculas orgánicas propuestos por van't Hoff en 1874.

base suficiente.<sup>[31]</sup> Con ello parecía desempeñar la función de un editor científico que ha de examinar cuidadosamente el rigor de los trabajos que se publican, no ya dentro de su propia revista sino también en otros ámbitos. Pero su crítica revelaba su propia invidencia e incomprensión, ya que no atendía al fondo científico de la cuestión. Realmente, las afirmaciones de van't Hoff no eran una mera fantasía. Se basaban en el estudio comparativo de numerosos compuestos, cuyos isómeros explicaban satisfactoriamente. Además, la relación entre estructura espacial y asimetría se analizaba también en un estudio contemporáneo acerca de la rotación óptica de los compuestos orgánicos<sup>[32]</sup> realizado por **LeBel**, que había sido también alumno de Wurtz, y que enlazaba con la memorable investigación de Pasteur acerca de la estereoquímica de los cristales del ácido tartárico, realizada en 1848 y que todavía no había logrado una interpretación convincente. Es evidente que la nueva teoría añadió una tercera dimensión a las fórmulas químicas que hasta entonces yacían dentro de un plano.<sup>[33]</sup> Pero, lo que aún puede ser más importante, permitió progresar desde una mera representación simbólica hasta una representación icónica.<sup>[30]</sup> La representación simbólica sólo pretende resumir de modo convencional la composición de una molécula dada a fin de predecir su comportamiento químico. En contraste, la representación icónica es capaz de describir además la estructura espacial de la molécula mediante un modelo en miniatura del objeto real. Desde entonces, los modelos moleculares se convirtieron en un valioso instrumento de trabajo que permitía predecir las propiedades químicas

cas de los compuestos a partir de su estructura, al tiempo que esta estructura quedaba confirmada por el comportamiento experimental observado. La teoría del carbono tetraédrico recibió pronto apoyos del propio Wurtz, Wislicenus, Baeyer, Fischer y otros muchos que encontraron en ella la base más conveniente para interpretar sus estudios.<sup>[34]</sup> Los químicos habían descubierto un nuevo paraíso del que ya no serían expulsados, pero nuevas dificultades se avecinaban.

### Atomistas frente a energetistas: ¿de verdad existen los átomos?

Hacia finales del siglo XIX, la teoría química sufrió un notable refuerzo de su carácter formal, por influencia próxima de los conceptos físicos en boga y más sutilmente por el influjo de la doctrina filosófica conocida con el nombre de positivismo, que partía de la distinción, de raíz kantiana, entre los fenómenos tal como aparecen al observador, que son científicamente comprobables, y la propia esencia de las cosas, cuyo conocimiento es imposible de conseguir.<sup>[35]</sup> Se consideró entonces que las imágenes y modelos que habían sido tan útiles para el desarrollo de la teoría estructural, no eran sino meras construcciones subjetivas y discutibles, imposibles de demostrar, que debían ser sustituidas por esquemas matemáticos y deducciones rigurosas inspirados en los razonamientos de la Termodinámica. Ésta era en efecto la ciencia modelo para los positivistas, que admiraban su estructura de teoría abstracta, desarrollada a partir de dos únicos principios fundamentales que generalizaban los hechos comprobados por la experiencia mediante los conceptos de energía y entropía. Desde este punto de vista, la energía parecía ser una realidad más esencial que la materia formada por los átomos y moléculas de los químicos tradicionales, tal vez como una continuación de la preferencia de las fuerzas sobre la materia mostrada por el Romanticismo. Los austeros postulados del positivismo fueron defendidos por la escuela de los *energetistas*, que entre los químicos estaba encabezada principalmente por **Wilhelm Ostwald** (1853–1932) en Alemania y por **Pierre Maurice Marie Duhem** (1861–1916) en Francia. Ambos personajes hicieron valiosas contribuciones a la Química Física y aun tuvieron tiempo para prédicas más ideológicas y filosóficas. Ostwald hizo todo lo posible por difundir la influencia del pensamiento científico en la vida cotidiana (Figura 8), y con esa intención elaboró una teoría del color para uso de artistas y llegó incluso a proponer una "ecuación de la felicidad",<sup>[36,37]</sup> en tanto que Duhem se con-



Figura 8. Residencia de Ostwald en Grossbothen, cerca de Leipzig, denominada "Energía" en honor a las convicciones de su propietario.

vertiría en el árbitro principal de la filosofía e historia de la ciencia finisecular.<sup>[38]</sup>

Frente a ellos, los *atomistas* seguían defendiendo la realidad última de átomos y moléculas, así como la utilidad de los modelos basados en ellos. Muchos químicos practicantes eran atomistas en su fuero interno, por la simple exigencia de su trabajo cotidiano de laboratorio y sin entrar en controversias doctrinales, pero también había físicos que sondeaban los fundamentos de aquellos principios que los energetistas consideraban de una solidez indiscutible. ¿No tendrían tal vez una naturaleza estadística? ¿No serían acaso la resultante, elaborada por nuestros sentidos, de los movimientos incesantes de innumerables partículas inconcebiblemente pequeñas?

Entre ellos se alineaban **Rudolf Julius Emmanuel Clausius** (1822–1888), **James Clerk Maxwell** (1831–1879) y **Ludwig Boltzmann** (1844–1906), los cuales encarnan la continuidad del pensamiento atomista en la teoría física durante el siglo XIX.

Sus argumentos no tenían en cuenta las numerosas pruebas que ya proporcionaba la síntesis química, pero en cierto modo tenían la fuerza de plantear una crítica en profundidad desde dentro de la Física. Se basaban sobre todo en la evidencia de ciertos fenómenos que se adscribían a la teoría cinética de los gases y que carecían de explicación mediante la doctrina de los energetistas. En su opinión podían ser interpretados debidamente aceptando la hipótesis de movimientos moleculares.

El estudio de los movimientos de las moléculas fue iniciado por Clausius, pero fue Maxwell quien profundizó en su análisis, llegando a sugerir en 1875, con asombrosa lucidez, que las vibraciones moleculares se estudiarían experimentalmente por métodos espectroscópicos y se analizarían mediante el cálculo, a fin de obtener evidencias acerca de la constitución interna de las moléculas.<sup>[39]</sup> Es de suponer que en esa fecha tan temprana, pocos entenderían lo que realmente quería decir. Por su parte, Boltzmann elaboró la conexión entre los movimientos de las moléculas a escala microscópica, de carácter dinámico, y los fenómenos observados a escala macroscópica, de carácter estadístico.<sup>[40]</sup> Por este logro hubo de sufrir duros ataques de sus rivales energetistas, principalmente Mach y Ostwald, cuya autoridad científica era entonces indiscutida, que le acarrearón continuas depresiones y acaso le llevaron al suicidio.

Cuando más sólida parecía la posición de los energetistas, la contienda se resolvió en un inesperado giro a favor de los atomistas. Las pruebas más convincentes llegaron durante el período de tránsito del siglo XIX al XX y procedían de los campos menos asequibles a las explicaciones simplemente fenomenológicas que aportaban los energetistas. En efecto, las cuestiones planteadas en el mundo microscópico por el movimiento browniano, la radiación y los espectros necesitaban una nueva mentalidad y un nuevo cuerpo doctrinal en que apoyarse. La Termodinámica de los energetistas era de gran valor para el mundo macroscópico, pero no permitía profundizar en el submundo microscópico de los fenómenos atómico – moleculares. De ahí surgió una teoría física radicalmente nueva, la Mecánica Cuántica, y con ella se revitalizaría también la teoría química, que fue capaz de alcanzar por fin la interpretación de muchos hechos que constituían su núcleo central, pero que habían permanecido inexplicables hasta entonces, tales como la estructura interna de átomos y moléculas y la naturaleza de las fuerzas existentes entre ellos.

En resumen, la discontinuidad de la materia fue aceptada

por los químicos de modo paulatino desde comienzos del siglo XIX, a partir de la polémica entre Berthollet y Proust, pero el atomismo como tal no entró a formar parte de la teoría con pleno derecho hasta principios del siglo XX. Resulta extraña esta resistencia, prolongada durante un siglo, a admitir la hipótesis atomista, que ofrecía la explicación más lógica de las grandes leyes de discontinuidad en que se funda la Química. Tal vez, aceptar al átomo como realidad fundamental no era sólo una decisión científica, sino que se requería superar el tradicional horror al vacío para poder acceder a una visión del mundo plenamente moderna.

### Disociación electrolítica: ¿pueden existir partículas con carga eléctrica dentro del agua?

La teoría de la disociación electrolítica, debida a **Svante August Arrhenius** (1859–1927), fue una aportación de extraordinaria importancia que vino a apoyar en el momento más oportuno el punto de vista de los atomistas y, además, demostró que los átomos o grupos atómicos con carga eléctrica juegan un importante papel en el mundo de la química.<sup>[41]</sup> Hacia 1882, Arrhenius emprendió en Estocolmo la realización de su tesis doctoral, orientado por el físico Edlund, que estaba muy interesado en los fenómenos eléctricos de todo tipo. La línea de trabajo estaba inspirada en una hipótesis de Clausius, que había interpretado la conductividad eléctrica de las disoluciones salinas suponiendo que las moléculas de los electrolitos están parcialmente disociadas en especies cargadas o iones, que se mueven independientemente unos de otros. En su trabajo, Arrhenius optó por estudiar disoluciones muy diluidas, ya que razonó con fundamento que sus propiedades debían ser más simples que las de las disoluciones concentradas, que se habían estudiado previamente.<sup>[42]</sup> Al diluir las muestras, tuvo la fortuna de observar que la conductividad aumentaba y tendía a alcanzar un valor límite (Figura 9).

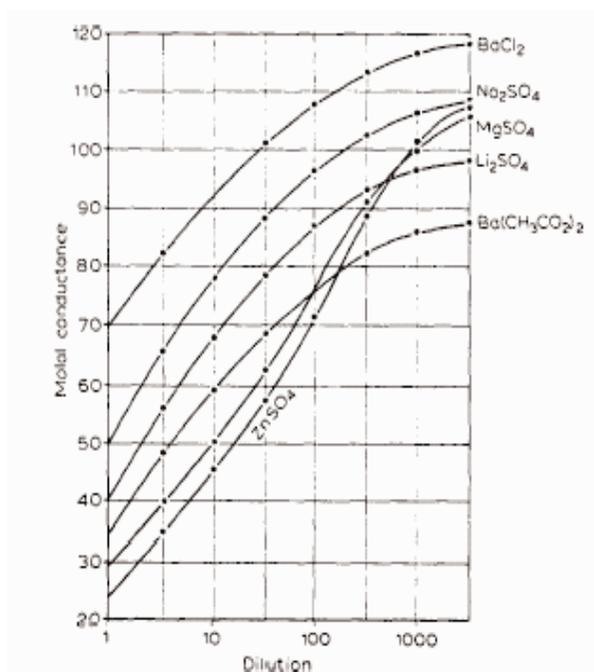


Figura 9. Variación de la conductividad molar con la concentración, estudiada por Arrhenius en diferentes electrolitos y reproducida en su lección Nobel de 1903.

La interpretación de Arrhenius fue que, a dilución infinita, todas las moléculas del electrolito están disociadas, o sea que el electrolito está totalmente ionizado, de tal modo que las propiedades de la sustancia son las de sus iones individuales. En contraste, las sustancias no conductoras no se disocian, por lo que sus propiedades no se deben a los iones liberados y son más independientes de la concentración.

Estas conclusiones estaban de acuerdo con otro tipo de observaciones experimentales, tales como las desviaciones a las leyes coligativas, entre ellas la ley de la presión osmótica enunciada por van't Hoff. Muchas disoluciones acuosas presentaban una presión osmótica mayor que la prevista, pero estas desviaciones de carácter termodinámico se podían justificar de modo cuantitativo por la existencia de disociación.

La teoría de la disociación electrolítica consiguió explicar fenómenos familiares para los químicos, como por ejemplo que el calor de neutralización de los ácidos y bases fuertes tiene siempre el valor de 56,8 kJ/mol, independientemente de la naturaleza de los ácidos y bases que reaccionan, debido a que no es más que el calor de combinación de los iones H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup> para producir H<sub>2</sub>O sin disociar. También permitió establecer los fundamentos de diferentes aplicaciones analíticas, tales como los fenómenos de precipitación de sales y los espectros de absorción de las disoluciones de ciertas sustancias salinas, cuyo color se mantiene al cambiar el catión ya que se debe exclusivamente al anión.<sup>[43]</sup>

No obstante estos éxitos obtenidos en campos diversos, la teoría de la disociación electrolítica, y muy especialmente la idea revolucionaria de que a dilución infinita existe ionización total, sufrió fuertes críticas. Ya en un primer momento, para que su tesis doctoral fuese aceptada en 1884, Arrhenius tuvo que refugiarse bajo la autoridad de las ideas de Clausius acerca de la disociación, así como adoptar una nomenclatura algo críptica de moléculas activas e inactivas, que resultaba más inocua que la de especies ionizadas y sin ionizar, y por tanto más defendible frente a los profesores que tenían que juzgarle. Un trabajo más elaborado se publicó en 1887, que se considera como la verdadera puesta a punto de la teoría de la disociación.<sup>[44]</sup> Pronto se estableció una polémica con Mendeleiev, que defendía la teoría rival de los hidratos suponiendo que soluto y disolvente formaban una débil combinación química, lo que en definitiva es un fenómeno complementario de la disociación, pero no contradictorio con ella. Pero años después, durante el período 1896–1897, los químicos ingleses Armstrong, Pickering, Herroun y Fitzgerald iniciaron una dura campaña contra la teoría de Arrhenius. Sus críticas se centraban en diversos puntos problemáticos, tales como la supuesta imposibilidad de que iones con carga opuesta coexistieran independientemente en disolución, las diferencias químicas existentes entre los átomos y sus iones, la omisión por la teoría del importante papel que debía jugar el disolvente, y sobre todo la aplicación de metodologías físicas para el estudio de fenómenos que se consideraban puramente químicos. Algunas de estas cuestiones eran muy difíciles de responder adecuadamente en esa época y su resolución tuvo que esperar hasta que se produjeron avances posteriores en otras ramas de la química.<sup>[45]</sup> Pero en conjunto, la polémica reflejaba el perpetuo conflicto entre la doctrina establecida, cómoda pero insuficiente, y las nuevas ideas que aportan una visión de la realidad más amplia pero más arriesgada.

Precisamente, el propio Arrhenius no se libró de ejercer el mismo papel intransigente que otros habían tenido con él. Una de las principales dificultades que presentaba la teoría de la disociación a principios del siglo XX era el comportamiento de los electrolitos fuertes, que no se ajustaban a las armoniosas previsiones de los equilibrios de disociación propuestos por Arrhenius y desafiaban todas las posibles interpretaciones. En un estudio de las sales de cromo en 1909, el danés Niels Bjerrum (1879–1958) encontró que los espectros eran independientes de la concentración, lo que atribuyó a que en el caso de electrolitos fuertes se producía ionización completa en todo el intervalo de concentraciones y no sólo en el límite de dilución infinita. Por tanto, la disociación de estos compuestos no era gradual y no se podía explicar por la ley de acción de masas.<sup>[46]</sup> En realidad, esta nueva idea, que parecía tan innovadora, no hacía más que admitir la doctrina de Arrhenius acerca de la disociación de los electrolitos en sus iones constituyentes al ser disueltos en agua, si bien la generalizaba para el caso extremo de los electrolitos fuertes. No obstante Arrhenius, que había recibido el Premio Nobel poco antes, en 1903, no había logrado una interpretación tan sencilla y la consideró poco menos que una afrenta personal.<sup>[47]</sup> El nuevo punto de vista tenía la ventaja frente a la "vieja forma de la teoría", en palabras del propio Bjerrum, de que aportaba una explicación convincente a las anomalías observadas hasta entonces en las disoluciones concentradas, pues en lugar de imaginar complicadas excepciones para un tipo particular de compuestos, bastaba suponer que los iones resultantes de su disociación, que era prácticamente completa, sufrían interacciones mutuas. Era lógico que esta idea se aceptase finalmente, y en efecto sirvió de base para desarrollos más avanzados, tales como la teoría de Debye – Hückel, que se propuso en 1923 y que con ciertos retoques continúa siendo actualmente la descripción más general del comportamiento de las disoluciones iónicas, cuya investigación dista de ser un tema agotado.

## Reflexiones finales

El XIX es el gran siglo de la química, aunque no por ello vayan a faltar las controversias frecuentes. Unas veces llegan a encarnizados litigios. Otras, se quedan en polémicas más o menos corteses. En ciertos casos, con tan sólo dos antagonistas y, en otros, constituyendo una pugna entre prácticamente toda la comunidad científica frente a una minoría integrada a menudo por una sola persona; lucha desigual entre un contrincante fuerte y otro débil, víctima frecuente en esa batalla. Tal es el caso del injusto ostracismo sufrido por los franceses Laurent y Gerhardt, a los que la ciencia, no obstante, debe tanto. Aunque en otros casos la polémica desembocó en una amistad duradera, como sucedió con Liebig y Wöhler.

En ocasiones, estas polémicas conciernen a los cimientos del cuerpo teórico de la química. En otras, a aspectos más marginales, si bien fundamentales a su desarrollo. Entre las primeras cabe citar la gran controversia entre atomistas y energetistas o la surgida acerca de la composición de las combinaciones químicas. El debate sobre la simbología química, por ejemplo, se contaría entre las segundas.

Por otra parte, los casos discutidos en este trabajo pueden considerarse representativos de dos tipos diferentes de contradicciones. Unas veces, surge una contradicción dialéctica, con oposición de contrarios, como suele ocurrir cuando la doctrina establecida se confronta con las nuevas ideas emer-

gentes. Por contraste, en otros casos la polémica se establece en un plano de relativa igualdad, y así surgen contradicciones que no se pueden resolver en un nivel superior, sino que han de mantenerse de forma dialógica, como entidades complementarias que sustentan la complejidad esencial de los fenómenos químicos.

## Bibliografía

- [1] J. R. Bertomeu Sánchez, A. García Belmar; *La revolución química. Entre la historia y la memoria*, Universidad de Valencia, Valencia, 2006.
- [2] W. H. Brock; *Historia de la Química*, Alianza Editorial, Madrid, 1992.
- [3] J. R. Partington; *Historia de la Química*, Espasa-Calpe, Madrid, 1945.
- [4] S. Esteban; *Introducción a la Historia de la Química*, UNED (Cuadernos de la UNED), Madrid, 2001.
- [5] M. Crosland; *Gay-Lussac: Savant et bourgeois*, Belin, Paris, 1992.
- [6] H. Goldwhite. *J. Chem. Ed.* 1978, 55, 366–368.
- [7] J. L. Gay-Lussac. *Annales de Chimie* 1802, 43, 137.
- [8] A. Humboldt, J. L. Gay-Lussac. *Annales de Chimie* 1805, 53, 239; *J. Phys.* 1805, 60, 129, 152.
- [9] J. L. Gay-Lussac. *Mémoires de la Société d'Arcueil* 1809, 2, 207–234.
- [10] J. Dalton; *New System of Chemical Philosophy, Part I*. Manchester, 1808.
- [11] J. Dalton; *A New System of Chemical Philosophy, Part II*. Manchester, 1810.
- [12] R. Mierzecki. *J. Chem. Ed.* 1981, 58, 1006.
- [13] D. I. Duveen, H. S. Klickstein. *Proceedings of the American Philosophical Society* 1954, 8 (6), 466–468.
- [14] A. García Belmar, J. R. Bertomeu Sánchez; *Nombrar la materia. Una introducción histórica a la terminología química*, Ediciones del Serbal, Barcelona, 1999.
- [15] A. J. Rocke; *Chemical Atomism in the Nineteenth Century. From Dalton to Cannizzaro*, Ohio State University Press, Ohio, 1984.
- [16] J. I. Ihde; *The Development of Modern Chemistry*, Dover Publications, Inc., New York, 1984.
- [17] I. D. Jenkins. *J. Chem. Ed.* 1987, 64, 164.
- [18] F. Hoefer; *Histoire de la Chimie, vol. 2*, Gutenberg Reprints, Paris, 1866.
- [19] H. Metzger; *Chemistry*, Locust Hill Press, West Cornwall, 1991.
- [20] S. Esteban; *Proceedings of the 2nd International Conference of the European Society for the History of Science*, 2006.
- [21] B.T. Newbold. *Canadian Chem. News* 2000, 52(8), 31–34.
- [22] B. Bensaude, I. Stengers; *Histoire de la Chimie, La Découverte*, Paris, 1992.
- [23] T. H. Lereve; *Affinity and Matter. Elements of Chemical Philosophy 1800–1865*, Clarendon Press. Oxford, 1971.
- [24] A. Laurent. *Annales de Chimie* 1836, 61, 125–146.
- [25] J. Jacques. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1954, 31–39.
- [26] T. S. Kuhn; *La Estructura de las Revoluciones Científicas*, Fondo de Cultura Económica, México, 1975.
- [27] S. Esteban, F. Peral. *An. Quím.* 2005, 101(3), 57–61.
- [28] J.H. Van't Hoff. *Archives Neerlandaises des Sciences Exactes et Naturelles* 1874, 9, 445–454. Reproducido y comentado en : Ramberg, P. J., *Annals of Science* 2001, 58, 51–74.

- [29] J. H. Van't Hoff; *La Chimie dans l'Espace*, Bazendijk, Rotterdam, **1875**.
- [30] M. Reggelin. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 669–671.
- [31] H. Kolbe. *Journal für praktische Chemie* **1877**, *15*, 473.
- [32] J. A. LeBel. *Bull. Soc. Chim.* **1874**, *22*, 337–347.
- [33] E. W. Meijer. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3783–3789.
- [34] P. J. Ramberg; *Chemical structure, spatial arrangement: The early history of Stereochemistry, 1874–1914*, Ashgate Publishing Company, Hampshire, **2003**.
- [35] L. De Broglie; *Por los Senderos de la Ciencia*, Espasa-Calpe, Madrid, **1963**.
- [36] R. Zott. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3990–3995.
- [37] ] F. Szabadvary. *J. Chem. Ed.* **1965**, *42*, 678–679.
- [38] J. Wisniak. *Chem. Educator* **2000**, *5*, 156–161.
- [39] J. C. Maxwell. *J. Chem. Soc. (London)* **1875**, *28*, 493–508.
- [40] L. Boltzmann; *Escritos de Mecánica y Termodinámica*, Edición de Ordóñez, F. J. O., Alianza Editorial, Madrid, **1986**.
- [41] M. C. Izquierdo, F. Peral, M. A. de la Plaza, M. D. Troitiño; *Evolución Histórica de los Principios de la Química*, UNED (Aula Abierta), Madrid, **2003**.
- [42] S. Arrhenius. *J. Am. Chem. Soc.* **1912**, *34*, 353–364.
- [43] S. Arrhenius; *Development of the Theory of Electrolytic Dissociation*, Lección Nobel, **1903**.
- [44] S. Arrhenius. *Z. Phys. Chem.* **1887**, *1*, 631.
- [45] K. C. De Berg. *Science & Education* **2003**, *12*, 397–419.
- [46] N. Bjerrum. *Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Congress of Applied Chemistry, Section X*, 55-60, **1909**.
- [47] G. B. Kauffman. *J. Chem. Ed.* **1980**, *57*, 863–867.



#### IV Certamen Teresa Pinillos de Ensayos de Divulgación Científica y Humanística

##### ensaya 2008 presentación

La Asociación para la comunicación científica y humanística Nexociencia, con el patrocinio de la Universidad de La Rioja, organiza Ensayya'08, IV Certamen Teresa Pinillos de ensayos de divulgación científica y humanística.

El certamen está abierto a todos los ámbitos científicos y geográficos. El trabajo debe estar redactado en español y tener una extensión máxima de 2.500 palabras. Los criterios de evaluación son la originalidad del trabajo, el interés social, la capacidad divulgativa, la calidad literaria y el rigor científico. Está dirigido a investigadores del ámbito público y privado, estudiantes de licenciatura y doctorado, periodistas y divulgadores científicos, escritores de bitácoras electrónicas, etc.

**Premios:** 1º: 2000 euros

2º: 1000 euros (ambos sujetos a IRPF)

Los mejores trabajos seleccionados por el jurado se publicarán en el tercer volumen del libro "Un breve viaje por la ciencia", en la web del Certamen y en cualquier otro medio que esté disponible para Nexociencia.

**Jurado:** estará constituido por profesionales en el ámbito de la divulgación científica, del mundo académico y del tejido socio-económico.

**Plazo de presentación:** del 1 de diciembre de 2007 al 31 de abril de 2008 (Los trabajos se pueden enviar por correo-e a nexociencia@nexociencia.org).

Para más detalles consultar las **bases en:**

<http://www.unirioja.es/ensaya>

