

Los comienzos de la Química Orgánica

A principios del siglo XIX la Química de los compuestos del carbono estaba mucho más atrasada que la Química de los metales y de algunos no metales comunes como el azufre, fósforo y nitrógeno. Al referirse a la Química Orgánica, los químicos hacían una distinción entre Química Vegetal y Química Animal. En los clásicos libros de texto *A System of Chemistry* de Thomas Thomson y *Lehrbuch der Chemie* de Jöns Jakob Berzelius, por ejemplo, se encuentran descritas varias sustancias constituyentes de plantas y animales, pero sin ninguna indicación sobre relaciones estructurales o de comportamiento químico existente entre sus respectivas composiciones químicas. En la parte descriptiva de la Química Vegetal se encuentran detalladas propiedades del azúcar, de varios ácidos, como el acético y el oxálico, de gomas, índigo, tanino alcanfor y caucho. Análogamente en los capítulos dedicados a la Química Animal, se describen propiedades de la gelatina, la albúmina, la fibrina, la urea, la sangre, la saliva, la orina y otros materiales de origen animal. Estas descripciones están, generalmente, orientadas a aplicaciones a la Medicina. Se definía como característica general de la Química Orgánica, la presencia de carbono e hidrógeno. Se sabía que algunos compuestos orgánicos contienen oxígeno y nitrógeno y que existen algunas sustancias que contienen azufre; pero casi no se conocían las técnicas de aislar las sustancias de materiales orgánicos naturales y obtenerlas con un alto grado de pureza ya que la cristalización de las sustancias orgánicas es mucho más dificultosa que la de las sustancias inorgánicas. Fourcroy y Vauquelin, estudiaron algunos “principios inmediatos” de materiales vegetales y animales, tales como el azúcar, goma, alcanfor, etc., que pueden ser extraídos por disolución o por otros métodos senci-

llos. Dichos químicos también descubrieron algunas sustancias nuevas.

Las dificultades en obtener sustancias orgánicas con un alto grado de pureza, de establecer composiciones centesimales y fórmulas moleculares queda patentizadas en una parte de la carta que Friedrich Wöhler le dirigiera a su maestro, Berzelius en 1835: “La Química Orgánica se me presenta como una selva tropical, llena de las cosas más sorprendentes y admirables” La penetración en esta selva oscura y el descubrimiento de su esencia fue una tarea a la que se dedicaron seriamente varios químicos a lo largo del siglo XIX y los descubrimientos que realizaron mostraron no sólo que la división entre Química Vegetal y Química Animal era ficticia sino que la división entre Química Inorgánica y Orgánica también lo es.

Ya desde tiempos antiguos se hicieron estudios aislados sobre algunos compuestos de carbono, estudios que se multiplicaron sin un orden prefijado durante la Edad Media. Así, por ejemplo, el alcohol se encuentra ya descrito en manuscritos del siglo XII, Se menciona que, en 1275 Raimundo Lull, obtuvo el éter etílico aunque esa versión no pudo ser confirmada. En cambio en 1561 se publicó “*De Extractione*” un trabajo del médico y botánico alemán Valerius Cordus (1515 - 1544) quien en 1540 desarrolló el método de obtención del éter mediante el ácido sulfúrico concentrado. En su *Sceptical Chemist* (1661) Robert Boyle describe la separación del destilado de la madera de boj de un ácido y de un “espíritu adáforo” que no es retenido por destilación sobre sal de tártaro. Este “ácido piroleñoso” debía, seguramente, contener ácido acético, acetona, alcohol metílico y metilcetona. En una publicación de 1618 (¹) Blaise de Vignière (1522 – 1596) describe el ácido benzoico Las investigaciones de Scheele (1742 – 1786) lo condujeron al descu-

¹ PATTERSON: *Annals of Science*, 1939, IV, 61. También mencionada en Neumüller O.A. (1988). *Römpps Chemie-Lexikon* (6 ed.). Stuttgart: Frankh'sche Verlagshandlung. ISBN 3-440-04516-1

brimiento en frutas y plantas de muchos ácidos orgánicos, de la glicerina (de la cual demostró que estaba relacionada con el azúcar por su gusto dulce y por el hecho de dar ácido oxálico por oxidación con ácido nítrico), el ácido cianhídrico y los ésteres, a los cuales preparaba destilando ácidos con alcohol. Demostró, además, que los ésteres se “saponificaban” al ser hervidos con álcalis.

La primitiva teoría de los radicales

Para Lavoisier las sustancias orgánicas se formaban con el mismo plan que las inorgánicas. En especial, en las sustancias que contienen oxígeno está este unido a un *radical* (nombre usado por primera vez en el sentido actual por de Morveau en 1787). Lavoisier sostuvo que en el reino mineral, casi todos los radicales oxidables o acidificables son simples. Por el contrario, en el reino vegetal, y sobre todo en el reino animal, no hay radicales que tengan menos de dos elementos, hidrógeno y carbono y muchos contienen además nitrógeno y fósforo.

Los óxidos y los ácidos vegetales y animales pueden diferir según 1) el número de principios acidificantes 2) por las diferentes proporciones de esos principios y 3) por el diferente grado de oxidación. Esto explica la gran variedad de sustancias presentes en la naturaleza.

Los radicales formados por carbono e hidrógeno (“radicales hidrocarbureados”) pueden unirse a diferentes cantidades de oxígeno. El primer grado de oxidación es el ácido tartárico. Un segundo grado lo constituye el ácido oxálico y un tercer grado lo constituye el ácido acético. El ácido cítrico y el málico difieren muy poco del acético. En cambio, Lavoisier consideró que los aceites no contienen oxígeno sino solamente carbono e hidrógeno. (2).

La demostración clara de la existencia de un radical orgánico fue hecha, en el año 1815, por Gay-Lussac durante sus investigaciones sobre compuestos de cianógeno.

En 1817 Berzelius (3) amplió su teoría dualista, incluyendo dentro de ella a los compuestos orgánicos (“Todas las sustancias orgánicas son óxidos de radicales compuestos, los cuales en las sustancias vegetales están formados, generalmente, por carbono e hidrógeno y en las sustancias animales por carbono, hidrógeno y nitrógeno”).

208 COMBINAISONS DE L'OXIGÈNE.
TABLEAU des combinaisons de l'Oxygène avec les radicaux composés.

	Noms des radicaux.	Noms des acides qui en résultent.	
		Nomenclature nouvelle.	Nomenclature ancienne.
Combinai- sons de l'o- xigène avec les radicaux composés du régne miné- ral, tels que :	Le radical nitro-muriatique.	L'acide nitro-muria- tique.....	L'eau régale.
		tartarique.....	L'acide tartareux... inconnu des anciens.
		malique.....	L'acide malique... inconnu des anciens.
		citrique.....	L'acide citrique... L'acide du citron.
		pyro-lignique... gneux.....	L'acide pyro-li- gneux.....
Combinai- sons de l'o- xigène avec les radicaux carbone-hy- drique & hy- dro-carbo- neux du ré- gne végétal, tels que lera- dical :	pyro-mucique... queux.....	L'acide pyro-inu- queux.....	L'acide empyreumatique du sucre.
	pyro-tartarique... reux.....	L'acide pyro-tarta- reux.....	L'acide empyreumatique du tartre.
	oxalique.....	L'acide oxalique... Le sel d'oseille.	
	acétique.....	L'acide acéteux ou acétique.....	Le vinaigre, l'acide du vi- naigre.
	succinique.....	L'acide succinique... Le sel volatil de succin.	
Combinai- sons de l'o- xigène avec les radicaux carbone-hy- drique & hy- dro-carbo- neux du ré- gne animal, auxquels se joint presque toujours l'a- zote & sou- vent le phos- phore, tels que le radi- cal : **	benzoïque.....	L'acide benzoïque... Les fleurs de benjoin.	
	camphorique... que.....	L'acide camphori- que.....	inconnu des anciens.
	gallique.....	L'acide gallique... Le principe astringent des végétaux.	
	lactique.....	L'acide lactique... L'acide du petit lait aigri.	
	faccho-lactique... que.....	L'acide faccho-lacti- que.....	inconnu des anciens.
Combinai- sons de l'o- xigène avec les radicaux carbone-hy- drique & hy- dro-carbo- neux du ré- gne animal, auxquels se joint presque toujours l'a- zote & sou- vent le phos- phore, tels que le radi- cal : **	formique.....	L'acide formique... L'acide des fourmis.	
	bombique.....	L'acide bombique... inconnu des anciens.	
	fébacique.....	L'acide fébacique... inconnu des anciens.	
	lithique.....	L'acide lithique... Le calcul de la vessie.	
	prussique.....	L'acide prussique... La matière colorante du bleu de Prusse.	

* Ces radicaux par un premier degré d'oxidation, donnent le sucre, l'amidon, le muqueux, & en général tous les oxides végétaux.
** Ces radicaux, par un premier degré d'oxidation, donnent la limphe ani-
male, différents humeurs, & en général tous les oxides animaux.

Figura 1. Tabla de radicales de ácidos de Lavoisier. *Traité de Chimie* (1789) p. 208.

² Lavoisier, A. L. *Traité de Chimie*. 1789, vol. I. p.208 - 210.

³ *Traité*, 1849, v. 29; la afirmación original aparece por primera vez en la segunda edición sueca publicada en 1827, vol. Y, p. 544; *Annalen*, 1839m XXXI, 5.

En el año 1784, Lavoisier ideó un método para el análisis de sustancias orgánicas ⁽⁴⁾ consistente en quemar una pequeña porción de ellas en una lámpara que flotaba sobre mercurio. El sistema estaba contenido en una campana donde se insuflaba oxígeno proveniente de la descomposición del óxido mercúrico. Una salida lateral de la campana permitía que el dióxido de carbono producido fuese absorbido por una solución de hidróxido de potasio. A partir de la masa de sustancia quemada y el aumento de peso debido al carbonato de potasio formado, podía calcular el porcentaje de carbono en la muestra.

En 1804, John Dalton realizó análisis de hidrocarburos gaseosos, haciendo explotar sus mezclas con oxígeno en un eudiómetro y de este modo determinó las fórmulas del “gas de los pantanos” (metano) y del gas olefiante (etileno).

En 1810 Gay Lussac y Thenard ⁽⁵⁾ comenzaron a hacer investigaciones en análisis orgánico. Mezclaban la sustancia a investigar con clorato de potasio, dándole a la mezcla forma de pastillas y la introducían en un tubo calentado y en posición vertical. A partir del dióxido de carbono y del agua producida calculaban la composición de la muestra. Mediante ese método, encontraron que en sustancias tales como el azúcar y el almidón, el hidrógeno y el oxígeno estaban unidos en la misma relación que en el agua. Debido a esta relación, en el año 1844, Karl Schmidt les dio el nombre de hidratos de carbono” (carbono + agua).

El método de Gay-Lussac y Thenard permitió determinar que los ácidos contienen un exceso de oxígeno y los aceites un exceso de hidrógeno. El método se aplicó también a compuestos que contienen nitrógeno.

En 1805, el farmacéutico alemán Friedrich Wilhelm Adam Sertürner (1784 – 1841) aisló la morfina del opio y en el año 1816 se demostró su

carácter básico, con lo cual se puso en evidencia que existían bases orgánicas que contenían nitrógeno, hecho completamente inesperado en esa época.

En 1817, Pierre Joseph Pelletier (1788 – 1842) y Joseph Bienaimé Caventou (1795 – 1887) aislaron la clorofila y entre 1818 y 1820 los alcaloides estricnina, brucina, quinina y circonina.

Dalton ⁽⁶⁾ se había planteado en el año 1803 la cuestión de si las sustancias orgánicas seguían o no las leyes de las combinaciones químicas. Consideró al efecto las fórmulas encontradas por él, las que escritas en la anotación moderna eran, para el gas olefiante: CH, para el éter C₂O, para el alcohol CH₂O y para el azúcar CH₂O.

Berzelius ⁽⁷⁾ emprendió en los años 1814 y 1815 una importante investigación con el objeto de decidir la cuestión planteada por Dalton y durante esa investigación perfeccionó los métodos de análisis. En un tubo de vidrio envuelto con una lámina de estaño calentaba la mezcla de la sustancia y clorato de potasio (a la cual añadía un poco de sal común con el objeto de moderar la reacción). Este tubo estaba unido a un recipiente que contenía cloruro de calcio que retenía el agua formada en la oxidación. Los gases pasaban luego a una campana que contenía sobre mercurio un pequeño frasco con potasa cáustica, destinada a absorber el dióxido de carbono. Por los aumentos de peso, calculaba los porcentajes de agua y dióxido de carbono formados a partir de la masa de la muestra. Los ácidos eran analizados, principalmente, neutralizándolos con óxido de plomo.

Como puede apreciarse, en la determinación del porcentaje de hidrógeno aparecen errores por exceso, lo cual se debe a la dificultad de secar las sustancias. Fuera de eso, los resultados son bastante exactos.

⁴ *Oeuvres* de Lavoisier, tomo 2. p. 586.

⁵ *Recherches*, 1811, tomo 2, p. 285. Lowry, *Historical Introduction to Chemistry*, 1936, p. 391..

⁶ Roscoe y Harden: *New View of Dalton's Atomic Theory*. 1896. 45.

⁷ *Annals of Philosophy*, 1814, IV, 323, 401; V, 93, 184, 260. Lowey, p. 392.

Sustancia	Fórmula de Berzelius	Fórmula actual
Ácido cítrico	CHO	$C_6H_8O_7 - H_2O = (CHO)_6$
Ácido tartárico	$C_4H_5O_5$	$C_4H_6O_6 - H_2O = C_4H_4O_5$
Ácido oxálico	$C_{12}HO_{18}$	$6(C_2H_2O_4) - H_2O = C_{12}O_{18}$
Ácido succínico	$C_4H_4O_3$	$C_4H_6O_4 - H_2O = C_4H_4O_3$
Azúcar	$C_{12}H_{21}O_{10}$	$C_{12}H_{22}O_{11} - H_2O = C_{12}H_{20}O_{10}$
Almidón	$C_7H_{13}O_6$	$[C_6H_{10}O_5]_n$

Gay Lussac en 1815 y Johann Wolfgang Döbereiner en 1816 introdujeron el uso del óxido de cobre en lugar del clorato de potasio como oxidante de la materia orgánica y este método, perfeccionado por Justus von Liebig⁽⁸⁾, se transformó, en sus aspectos esenciales, en el que se usó durante más de un siglo para el análisis elemental de compuestos orgánicos⁽⁹⁾. El método de combustión para determinar nitrógeno en compuestos orgánicos fue creado por Dumas en el año 1830.

Los análisis de Berzelius demostraron que las leyes de las combinaciones químicas y la teoría atómica eran aplicables a los compuestos orgánicos, aunque sus fórmulas eran, en general, complicadas. Por lo tanto, los resultados obtenidos en la Química Inorgánica podían servir de guía para el estudio del “modo de combinarse los elementos” en los compuestos orgánicos⁽¹⁰⁾ y en el *Traité*, éstas sustancias también se clasifican en ácidas, básicas y neutras. Hizo notar⁽¹¹⁾ que “los fenómenos eléctricos que hemos descripto se manifiestan principalmente en la naturaleza inorgánica”. Supuso la existencia en el mundo orgánico,

de una misteriosa “Fuerza Vital”⁽¹²⁾ que interviene en la formación de los compuestos cuya preparación en los laboratorios debe descartarse por imposible. Esta teoría sufrió un rudo golpe cuando Friedrich Wöhler demostró en 1828 que la urea, compuesto típicamente orgánico, podía obtenerse simplemente por calentamiento de cianato de amonio, sustancia isómera de la urea. A pesar de esto, la teoría subsistió durante largo tiempo.

La contribución de Chevreul



Michel Eugène Chevreul (1786 – 1889)¹³

Chevreul estudió Química con Vauquelin en el Museo Nacional de Historia Natural, donde se interesó por los colorantes orgánicos naturales. En 1810 fue nombrado Asistente Naturalista en el Museo, dedicándose a investigar la estructura y propiedades de los lípidos y a retomar los trabajos de Scheele sobre saponificación. En el año 1816 llegó a establecer que el jabón está formado por la unión de un constituyente ácido con el álcali, proviniendo el primero de la grasa¹⁴ la cual, en el proceso de saponificación dejaba libre su otro constituyente: la glicerina.

⁸ *Annalen* de Poggendorft. 1831, XXI, I.

⁹ *History of Organic Analysis* en el libro de Fisher: *Laboratory Manual of Organic Chemistry*, New York, 1924, p. 217 *et seq.*

¹⁰ *Traité*, 1849, v, 28; *Annalen*, 1833, VI, 173.

¹¹ *Traité*, 1831, IV, 582.

¹² *Traité*, 1831, V, 2.

¹³ No es un error. Vivió 103 años y con pleno dominio de sus facultades mentales.

¹⁴ Este hecho había sido afirmado en 1666 por Otto Tache-nius.

En el año 1817, en colaboración con Henri Braconnot (1780 – 1855), llegó a distinguir entre la estearina y la oleína (líquida) usando el punto de fluencia como método de identificación. También preparó el ácido esteárico¹⁵. Entre los años 1818 y 1823 obtuvo los ácidos: butírico, valérico, cáprico y caproico, así como también el colesterol y el ácido oleico impuro. En 1823 publicó su obra más famosa *Recherches chimiques sur le corps gras d'origine animal*. Al año siguiente publicó *Considérations générales sur l'analyse organique et sur ses applications* libro que contiene numerosos métodos de análisis orgánico.

Entre sus logros podemos mencionar que obtuvo la quercitina, la morina y la luteoína. En 1812 obtuvo el índigo incoloro por reducción del índigo y en 1816 demostró que el azúcar de la orina de los diabéticos es el mismo que el azúcar de uva y en el año 1832 aisló la creatina del extracto de carne.

El interés de Chevreul por los colorantes lo llevó a realizar diversos estudios sobre el tema a consecuencia de los cuales obtuvo la hematoxilina y la brazilina del palo campeche y del palo brasil, respectivamente. En 1824, el Rey Luis XVIII, lo nombró Director del Departamento de Teñidos de la famosa Manufacture Royale des Gobelins, donde trabajó durante 61 años, retirándose a los 99 años. En su paso por esta empresa realizó importantes estudios tanto en la química de los colorantes como en la Física del color y los efectos del color sobre el ojo humano. Sus descubrimientos quedaron reflejados en sus libros *Leçons de chimie appliquée à la teinture* (1828-1831) y *De la loi du contraste simultané des couleurs et de l'assortiment des objets colorés*. Esta última obra, publicada en París en 1839, expresa conceptos que aún tienen vigencia por lo que fue publicada en Londres en 1958 bajo el título de *The laws of contrast of colors*. Los conceptos que Chevreul vertió en esta obra tuvieron gran influencia en el mundo del arte, ya que condujeron directamente

al desarrollo de puntillismo y el divisionismo de pintores neoimpresionistas como Georges Seurat (1859 – 1891) y Paul Signac (1863 – 1935)¹⁶

Como resultado de las investigaciones de Vauquelin, Gay Lussac y Chevreul. París llegó a ser el centro del estudio de la Química Orgánica, ciencia a la sazón nueva. Posteriormente, la influencia de Justus von Liebig fue preponderante y representó en cierto modo, una continuación de la escuela francesa en Alemania.

Chevreul también hizo contribuciones a la agronomía, por lo que fue miembro de la Academia de Agricultura de Francia y Presidente de la misma desde 1849 hasta su muerte.

En 1886, se efectuó una conmemoración de su centenario, de la cual participó activamente. El 31 de agosto de ese año, se acuñó una medalla en su honor cuya inscripción reza: "La jeunesse française au doyen des étudiants"¹⁷.

Las contribuciones de Gay Lussac y Thénard



Joseph Louis Gay – Lussac (1778 – 1850).

¹⁵ En 1825, junto con J. L. Gay-Lussac, patentó el método para fabricar velas de estearina.

¹⁶ Estos representantes de la pintura neoimpresionista desarrollaron una técnica del color basada sobre la división de los tonos propuesta por Chevreul y limitaron los colores de sus paletas al círculo de colores fundamentales de Chevreul.

¹⁷ La juventud francesa al decano de los estudiantes.

Gay-Lussac fue ayudante de Berthollet y de Fourcroy y Profesor de la *Ecole Polytechnique* y del *Jardin des Plantes*. Sus conferencias se publicaron en 1828 (¹⁸), muchas en colaboración con Thenard. Trabajó siempre en proyectos muy variados: solubilidad de las sales, textiles ignífugos, polvos de blanquear, graduación del alcohol etílico, velas de estearina (con Chevreul), y los pararrayos. Hizo otras contribuciones importantes a la química industrial, mejorando los procedimientos de fabricación del ácido sulfúrico y del ácido oxálico.

En 1829 fue nombrado ensayista en jefe del *Bureau de garantie à la Monnaie*, organismo público encargado de vigilar la calidad de la moneda acuñada. Allí desarrolló un nuevo método para determinar el título de la plata en una aleación, método que se usa aún en la actualidad.

Al igual que muchos científicos franceses, combinó su investigación y docencia con la política. En 1831, fue electo diputado por el Departamento de Haute-Vienne siendo reelegido en 1834 y 1837.

En 1832 ingresó en la *Compagnie Manufacture des Glaces* de Saint-Gobain donde, en 1843, llegó a ser presidente del consejo de administración. En 1839, el rey Louis Philippe lo nombro Par de Francia.



¹⁸ *Cours de Chimie*, 2 vols. Paris, 1828. Findlay: *Nature*, 1937, CXI. 22.

Louis Jacques Thenard (1777 – 1857).

Thenard comenzó siendo peón de laboratorio de Vauquelin y en 1804 lo sucedió como profesor en el *Collège de France*. En 1809, al morir Antoine-François de Fourcroy, lo sucedió como titular de las cátedras de Química de la Facultad de las Ciencias de la Universidad de París y de la *École polytechnique*. En 1810 fue elegido miembro de la *Académie des sciences* y en 1821, miembro de la Real Academia Sueca de Ciencias. Cuatro años más tarde, Charles X, lo nombró Barón y en 1832 Louis Philippe lo nombró Par de Francia. Si bien hizo contribuciones valiosas al desarrollo de la Química es se definía como un maestro. Solía decir: “el profesor, el asistente, el laboratorio, todo debe estar al servicio de los estudiantes” Además de sus clases, publicó un libro de texto, — *Traité de chimie élémentaire, théorique et pratique*, 4 vol, París, (1813 – 1816) — que se usó en distintas universidades durante más de un cuarto de siglo. En 1799, tenía apenas 22 años, cuando Jean-Antoine-Claude Chaptal le preguntó si podía preparar un pigmento azul barato para colorear porcelana. Thenard preparó un pigmento utilizando alúmina y óxido de cobalto. El pigmento, conocido hasta el día de hoy como “azul de Thenard” teñía tan bien la porcelana que hizo muy rico a su creador. De su vasta contribución a la Química, el trabajo que lo hizo más famoso fue la síntesis del peróxido de hidrógeno (1818).

Gay Lussac, al igual que Davy, era un hombre capaz de trabajar en las cosas más diversas. En 1802 publicó su ley de la expansión térmica de los gases y después de un trabajo preliminar hecho en colaboración con Humboldt en 1805, formuló su ley de las combinaciones en volumen, en el año 1808. En el mismo año, Gay Lussac y Thenard investigaron la acción del amoníaco gaseoso sobre el potasio y obtuvieron la amida potásica KNH_2 . Desarrollaron un método de obtención en cantidades grandes de los metales alcalinos que consistía en hacer actuar los álcalis fundidos sobre hierro calentado al rojo y es, estudiando este método, como llegaron a observar la

presencia de hidrógeno en los álcalis, que según Davy eran óxidos. Descubrieron también los peróxidos de sodio y potasio. En el año 1809 obtuvieron ácido fluorhídrico y fluoruro de boro casi anhidros, en el año 1810 prepararon peróxido de bario y en 1811, observaron la absorción de hidrógeno por el sodio y el potasio calentado. Gay Lussac descubrió el ácido yodhídrico y el yodato de potasio en 1813 y el ácido clórico en 1814. Su investigación sobre el yodo (¹⁹) es un modelo de trabajo experimental científico.

En 1815 Gay Lussac publicó un trabajo importante (²⁰) sobre los compuestos del cianógeno. La composición del azul de Prusia siempre había sido un misterio. Scheele había obtenido una sal (cianuro mercuríco) por digestión del azul de Prusia con agua y óxido mercuríco. Gay Lussac demostró que esa sal desprendía, por calentamiento, un gas inflamable que contenía carbono y nitrógeno. Ese gas, al cual llamó *cianógeno*, resultó ser la base de una serie de compuestos, los así llamados compuestos del cianógeno. El cianógeno daba con hidrógeno el ácido prúsico, se combinaba con cloro y con yodo y sus compuestos con metales se llamaban prusiatos y posteriormente cianuros. El ácido cianhídrico se presentó como ejemplo de un ácido que no contenía oxígeno y el cianógeno que aparecía en todos estos compuestos era un radical orgánico, análogo al cloro. La analogía se encuentra comparando:

Radical cianógeno CN	Átomos de cloro Cl
Gas cianógeno C₂N₂	Gas cloro Cl₂
Ácido prúsico HCN	Ácido muriático HCl
Cianuro potásico KCN	Cloruro potásico KCl
Yoduro de cianógeno ICN	Cloruro de yodo ICl

Al estudiar el cloruro de cianógeno Gay-Lussac hizo notar que el cloro ha reemplazado al hidrógeno en el ácido cianhídrico: “Es muy notable el hecho de que dos cuerpos de propiedades

tan diferentes, desempeñen el mismo papel al combinarse con el cianógeno”. Como se ve, previó la teoría de la sustitución. Otra observación suya que representa una idea precursora de trabajos posteriores fue la de que cristales de alumbre de potasio crecen en una solución de alumbre de amonio, caso como se ve de isomorfismo. Gay-Lussac introdujo también métodos volumétricos de acidimetría, alcalimetría y argentometría, realizando también trabajos de importancia técnica. La torre de Gay Lussac fue creada en el año 1827; en el año 1821 demostró que la madera se hacía no inflamable por tratamiento con bórax y en el año 1829 obtuvo ácido oxálico, por acción de los álcalis cáusticos fundidos sobre aserrín.

Los trabajos de Dumas



Jean Baptiste André Dumas (1800 -1884)

Fue aprendiz de boticario pero deseoso de perfeccionar sus conocimientos, en 1816 viajó hasta Ginebra, donde ingresó en el laboratorio farmacéutico de Auguste Le Royer y estudió Física con Adolphe Pictet. Esa ciudad era entonces un centro de vida académica y en ella Dumas se hizo conocer por Nicolás Théodore de Saussure y Augustin Pyrame de Candolle, ambos botánicos. Estudió también Química, en cuyo dominio realizó trabajos que atrajeron la atención de Charles Gaspard De la Rive, profesor de Química a la sazón en Ginebra. En el año 1818 Dumas y Jean François Coindet introdujeron el uso de compuestos de yodo en el tratamiento de la papera y conjuntamente con el fisiólogo Jean Louis Prevost, Du-

¹⁹ *Annales de Chimie*, 1815, XCI, 5.

²⁰ *Annales de Chimie*, 1815, XCV, 136 – 230.

mas realizó investigaciones sobre varios problemas fisiológicos importantes. También alternó con Alexander von Humboldt, por cuyo consejo resolvió ir a París, donde se hizo muy pronto un lugar en el mundo de la ciencia, aunque al principio tuvo que montar un laboratorio a costa suya.

Al estudiar las propiedades físicas de los líquidos Dumas se interesó por los ésteres y en su trabajo, realizado con Polydore Boullay en 1827 resume sus estudios sobre dichos compuestos. En 1831 aisló el antraceno del alquitrán de hulla, en 1832 estudió los “aceites etéreos” y llegó a obtener fórmulas del alcanfor, borneol y alcanfor artificial y en el año 1834, juntamente con Eugène Melchior Péligot, obtuvo la aldehida cinámica, el ácido cinámico y el nitrato de metilo. Sus trabajos iniciales fueron netamente químicos; pero después de 1848 su interés se dirigió principalmente a la política, transformándose así en un hombre público y de actuación descollante y llegando a ser Ministro de Educación, de Agricultura y de Comercio.

La teoría del radical “eterino”

En 1815 Gay-Lussac creó un método para determinar las densidades del vapor de los líquidos. Ese método fue perfeccionado más tarde por August Wilhelm von Hofmann y mediante él determinó las densidades del vapor del alcohol y del éter, las cuales estaban relacionadas a las densidades del vapor de agua y del gas olefiante de la siguiente forma:

masa de 1 vol. de vapor de alcohol = masa de 1 vol. de vapor de agua + la masa de 1 vol. de gas olefiante.

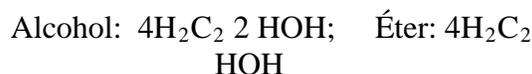
masa de 1 vol. de vapor de éter = masa de 1 vol. de vapor de agua + la masa de 2 vol. de gas olefiante.

En 1816 Pierre Jean Robiquet y Jean Jacques Colin demostraron que así como el alcohol y el

éter podían considerarse como compuestos de agua y gas olefiante, también el éter muriático (cloruro de etilo) obtenido destilando alcohol con ácido clorhídrico podía considerarse como un compuesto de gas olefiante y ácido muriático ($C_2H_5Cl = C_2H_4 + HCl$). Estas observaciones particulares fueron generalizadas por Dumas y Boullay en 1827 ⁽²¹⁾ por comparación con los éteres (ésteres) con sales de amoníaco. En la tabla siguiente, en la que se usan por razones de simplicidad las fórmulas actuales, se la manera de hacer la comparación:

	Amoníaco	Gas olefiante
Clorhidrato	NH_3, HCl	C_2H_4, HCl
Nitrito	NH_3, HNO_2	C_2H_4, HNO_2
Sulfato ácido	NH_3, H_2SO_4	C_2H_4, H_2SO_4

El principal aspecto de la investigación sobre ésteres fue la determinación de sus densidades de vapor. Así como las sales de amonio podían considerarse como compuestos del amoníaco con ácidos, los ésteres²² podían ser representados como compuestos de gas olefiante con ácidos. Dumas y Boullay adoptaron los pesos atómicos que Berzelius había calculado en 1815: C = 6; H = 1; O = 16, de modo que para ellos la fórmula del gas olefiante no era C_2H_4 sino C_4H_4 o C_2H_2 . Consecuentemente, para ellos, las fórmulas del alcohol y del éter eran:



En un principio Berzelius se opuso a la teoría de Dumas y Boullay, apoyando su opinión sobre el hecho de que el gas olefiante no tiene propiedades alcalinas a pesar de lo cual expuso dicha teoría en su libro de texto y en el año 1832 ⁽²³⁾

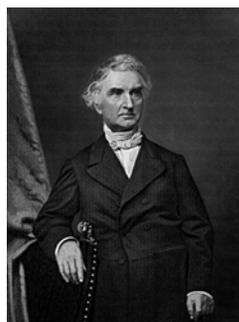
²¹ *Annales de Chimie*, 1828, XXXVII, 15.

²² En esa época se pensaba que los ésteres eran el producto de condensación de un ácido orgánico con etanol.

²³ *Annales de Chimie*, 1832, L, 240, 282.

llamó radical *eterino* al grupo C_4H_4 (o C_2H_2), denominación que Dumas jamás empleó.

Liebig y el análisis orgánico



Justus von Liebig (1803 – 1873)

Liebig (²⁴) inició sus estudios de Química trabajando con su padre que era droguero. Estudió en Bonn y se graduó en Erlangen, sin recibir en estos lugares ninguna enseñanza práctica de Química, por lo que, en 1822, fue a París y en esa ciudad, en el laboratorio de Gay-Lussac, realizó algunas investigaciones sobre los fulminatos. En 1824 el propio Gay-Lussac le consiguió la cátedra de Química en la Universidad de Giessen, que ocupó por espacio de veintiocho años, al final de los cuales se fue a Munich. Durante ese período su escuela de Giessen adquirió fama mundial y su laboratorio fue uno de los primeros en Alemania en el cual se implantó sistemáticamente la enseñanza práctica de la Química. Thomas Thomson en Glasgow tenía ya, desde 1817, un pequeño laboratorio de enseñanza práctica de Química.

Liebig fue uno de los químicos más notables de la primera mitad del siglo XIX. Realizó una enorme cantidad de trabajo experimental en el dominio de la Química Orgánica y llevó a cabo un gran número de análisis cuidadosos y exactos de compuestos orgánicos. Fue un pensador de ideas claras, tan notable en sus concepciones teó-

ricas como en sus trabajos de laboratorio. En los últimos años de su vida realizó muy poca labor experimental. De acuerdo con E. von Meyer (²⁵), Liebig convenció con todo el peso de su autoridad de que el verdadero centro de interés del estudio de la Química no estaba en las clases teóricas sino en el trabajo práctico”.

Liebig perfeccionó el método de análisis orgánico, introduciendo el uso del óxido cúprico para la oxidación del material a investigar. Este y otros perfeccionamientos permitieron a Liebig y a sus discípulos determinar las fórmulas de numerosos compuestos y de este modo se pusieron en evidencia las relaciones entre los diversos grupos de sustancias orgánicas. Paralelamente a este trabajo, puramente científico, Liebig también prestó importantes servicios a la Química Agrícola, introduciendo el uso de abonos minerales. También trabajó en Química Fisiológica sobre los temas de producción de grasas, naturaleza de la bilis y de la sangre y sobre el extracto de carne y aunque estos trabajos son incorrectos en ciertos detalles, fueron útiles y sirvieron de estímulo a otros. Liebig consideraba la fermentación como el resultado de la transmisión de las vibraciones de las partículas del fermento al material fermentescible, con lo cual se opuso a las teorías de Berzelius y de Pasteur, referentes a la fermentación. La primera sostenía que se trataba de un caso particular de catálisis y la segunda que suponía que era un resultado de la actividad de organismos vivos. Los trabajos de Marie von Manassein de 1871 y de Edouard Büchner de 1897 demostrarían que la fermentación es realmente el resultado de la acción catalítica de enzimas segregadas por organismos vivos y puede ser realizada en ausencia de vida.

La contribución de Wöhler

²⁴ Shenstone: *Justus von Liebig*, 190; Hofmann: *J. Chem. Soc.* 1875.

²⁵ *History of Chemistry*, 1906, 644.



Friedrich Wöhler (1800 – 1882)

Wöhler estuvo estrechamente vinculado con Liebig, tanto en la amistad como en la colaboración científica. Estudió con Leopold Gmelin y durante el año 1823 con Berzelius en Estocolmo. En 1825 fue profesor en la Escuela Técnica de Berlín, en 1831 fue designado en la Escuela Técnica Superior de Cassel y en 1836 Profesor en la Universidad de Göttingen.

Wöhler realizó importantes investigaciones en Química Orgánica, algunas en colaboración con Liebig y otras solo entre los cuales pueden citarse sus trabajos sobre quinona, hidroquinona y quinhidrona. Su actividad abarcó también el campo de la Química Inorgánica. Realizó un extraordinario número de trabajos experimentales particularmente sobre boro, silicio y sus compuestos, descubrió el hidruro de silicio, analizó un gran número de minerales y preparó compuestos de metales raros. En el año 1824 demostró que el ácido oxálico se forma por reacción entre el cianógeno y agua y en 1828 realizó la síntesis de la urea a partir del cianato de amonio. Como resultado de esa síntesis fue desapareciendo gradualmente la separación neta entre compuestos inorgánicos y orgánicos, separación que pudo considerarse enteramente desvanecida con la síntesis del ácido acético realizada por Kolbe en 1845 y del metano y el acetileno hechas por Berthelot en 1856 y 1862, respectivamente.

El radical benzoilo

En 1832 fue publicada una notable investigación de Liebig y Wöhler sobre el radical benzoilo

(²⁶) que abrió una senda en la impenetrable selva de la Química Orgánica. Los dos químicos se habían relacionado por medio del trabajo sobre los ácidos cianico y fulmínico. En 1831, murió la esposa de Wöhler y con el objeto de sacarlo de abatimiento que siguió a esa muerte, Liebig le propuso emprender una nueva investigación conjunta sobre el aceite de almendras amargas. El trabajo llevado a cabo en un mes, demostró que dicho aceite podía transformarse en una serie de compuestos que contenían un radical C_7H_5O o, como ellos lo formularon, $C_{14}H_{10}O_2$, primer radical conocido de tres elementos y al que llamaron *benzoílo* (²⁷)

Aceite de almendras amargas, Hidruro de benzoílo	$C_7H_5O.H$
Ácido benzoico. Hidróxido de benzoílo.	$C_7H_5O.OH$
Cloruro de benzoílo	$C_7H_5O.Cl$
Cianuro de benzoílo	$C_7H_5O.CN$
Benzamida	$C_7H_5O.NH_2$

Berzelius, en una nota colocada al final del trabajo lo aclamó como “el comienzo de un nuevo día en la Química Vegetal” y propuso llamar al radical benzoílo (al cual simbolizaba *Bz*) *proino* (de *πρωι*, nacimiento del día) u *ortrino* (*ὄρθρος*, fin de la mañana), así como *amida* al compuesto NH_2 siendo simbolizando al radical NH_2 por *Ad*.

El radical etilo

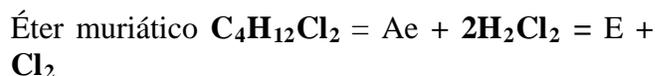
En 1834, Liebig se dio cuenta que el alcohol, el éter y el éter muriático, podían considerarse

²⁶ *Annalen der Chimie*, 1832, III, 249.

²⁷ Los análisis por combustión concuerdan exactamente con las fórmulas, pero están basadas en un peso atómico algo incorrecto para el carbono.

como compuestos del radical C_2H_5 , al cual llamó *etilo* (y más tarde *ætilo*)⁽²⁸⁾.

Liebig, quien duplicaba todas las fórmulas, escribía:



El radical metilo

En 1834 se publicó un trabajo de Dumas y Péligot sobre el radical metilo. Boyle⁽²⁹⁾ había separado del espíritu de la madera un ácido y una parte “adiáfora” mediante una cuidadosa destilación fraccionada. Philip Taylor⁽³⁰⁾ había preparado “éter piroleñoso” con esa parte; pero fueron los químicos franceses quienes demostraron que se trataba de un alcohol al que dieron el nombre de alcohol metílico ($\mu\acute{\epsilon}\theta$, vino; $\dot{\nu}\lambda\eta$, leña, madera; “*c’est à dire vin ou liqueur spiriteuse de bois*”), prepararon varios de sus ésteres, así como el éter metílico gaseoso. Hicieron notar que éstas circunstancias podían considerarse como compuestas de un radical CH_3 (C_4H_6 ; $C = 6$) al cual Berzelius llamó *metilo*. Se trataba de una investigación muy importante pues puso de manifiesto la existencia de un grupo de compuestos relacionados entre sí, los alcoholes.

En 1835, Victor Regnault⁽³¹⁾ cuyos trabajos iniciales pertenecían al dominio de la Física, obtuvo el compuesto C_2H_3Br y llamó *aldehydene* al radical C_2H_3 . Para bromuro de etileno, Regnault propuso la fórmula $C_2H_3Br + BrH$ (o

$C_4H_6Br_2 + Br_2H_2$). Para el acetaldehído y el ácido acético, — productos sucesivos de la oxidación del alcohol — Regnault propuso las fórmulas $C_4H_6O + H_2O$ y $C_4H_6O_3 + H_2O$. Este trabajo fue sugerido por Liebig, quien llamó *acetilo*⁽³²⁾ al radical C_4H_6 . La fórmula del etilo era entonces $C_2H_3.H_2$ y la del eterino $C_2H_3.H$. De esta manera se combinaban así las teorías del eterino y el etilo.

En 1831 Liebig⁽³³⁾ obtuvo el cloral por acción del cloro sobre el alcohol. Tratando el cloral con álcalis cáusticos obtuvo cloroformo, al cual atribuyó la fórmula C_2Cl_5 . En el mismo año Eugene Souberain⁽³⁴⁾ obtuvo cloroformo destilando alcohol con polvos de blanquear y propuso como fórmula CH_2Cl_2 . La verdadera fórmula $CHCl_3$ fue obtenida por Dumas usando la teoría de la sustitución.

En una memoria conjunta presentada por Dumas y Liebig a la Academia Francesa, el 23 de octubre de 1837, se afirmaba que “en Química Inorgánica los radicales son simples; en Química Orgánica son compuestos y esa es la única diferencia entre ambas. Las leyes de la combinación, las leyes de la reacción son las mismas en ambas ramas de la Química.

En el año 1838 Liebig dio⁽³⁵⁾ una definición de radical orgánico:

- I) Es un constituyente invariante de una serie de compuestos.
- II) Puede ser reemplazado en ellos por elementos.
- III) en sus compuestos con un elemento este puede ser reemplazado o separado por cantidades equivalentes de otros elementos.

²⁸ *Annalen*, 1834, IX, 1.

²⁹ *Works*, ed. Birch, vol. I. folio ed., p. 390.

³⁰ Taylor P: On pyroligneous aether. *Philos Mag* J 60:315-17; el trabajo se realizó en 1812.

³¹ *Annales de Chimie*, 1835, LIX, 358.

³² *Annalen*, 1834, XXX, 139; el radical que actualmente se llama acetilo es C_2H_3O .

³³ *Annalen*, 1832, I, 189.

³⁴ *Annales de Chimie*, 1831, XLVIII, 131.

³⁵ *Annalen*, 1838, XXV, 3.

Por lo menos dos de estas condiciones deben ser satisfechas por un complejo atómico para que sea considerado como un radical.

Robert Bunsen



Robert Wilhelm Bunsen (1811 – 1889)

La teoría de los radicales basada en las concepciones de Lavoisier y Berzelius, generalizadas por Liebig, fue apoyada por las investigaciones clásicas de Bunsen sobre el radical cacodilo. Bunsen⁽³⁶⁾ fue Profesor Auxiliar de la Universidad de Gotingen y luego sucedió en la cátedra a Wöhler en Cassel. En 1838 fue designado para ocupar la cátedra en Marburg y en 1851 fue nombrado Profesor en la Universidad de Heidelberg, donde trabajó hasta su retiro en 1889.

La labor de Bunsen como investigador es de primera calidad. En el campo de la Química Orgánica sus únicas investigaciones fueron sobre compuestos orgánicos de arsénico, realizadas a partir de 1837. Desde 1846 en adelante se preocupó de encontrar métodos exactos de análisis de gases y, en 1859, juntamente con Kirchhoff descubrió el análisis espectral, demostrando con la ayuda del mismo, la existencia de dos nuevos elementos, el cesio (1860) y el rubidio (1861). Sus trabajos sobre análisis mineral son también importantes. Tuvo gran éxito como profesor; sus intereses en Química eran fundamentalmente de orden experimental y no tomó parte en las discusiones sobre las teorías que agitaron profundamente la Química durante la primera mitad del siglo XIX. En 1840 inventó la pila Bunsen, en

1844 el fotómetro de la mancha de grasa, en 1853 el mechero Bunsen, en 1855 el absorciómetro, en 1856 el actinómetro (en colaboración con Henry Enfield Roscoe), en 1857 el aparato para medir la efusión de gases, en 1868 la filtración al vacío y en 1870 el calorímetro de hielo. Sus otros trabajos incluyen la producción de cianuro por calentamiento de álcalis con carbono en corriente de nitrógeno (en colaboración con Lyon Playfair en 1846), la preparación por medio de la electrólisis del magnesio (1852) y del cesio (1858) y la investigación conjunta con Roscoe sobre la acción química de la luz que comenzó en 1855.

El radical cacodilo

Louis Claude Cadet, en 1760, obtuvo un líquido muy fumante, pesado, de color castaño y olor horrible, destilando una mezcla de cantidades iguales de acetato de potasio y anhídrido arsenioso. Este líquido repulsivo fue estudiado cuidadosamente por Bunsen⁽³⁷⁾ quien aisló de él el óxido de cacodilo. $C_4H_{12}As_2O$, óxido del radical $C_4H_{12}As_2$, al cual fue dado el nombre de cacodilo (de *κακώδης* hediondo) por Berzelius. Se obtuvieron el cloruro, yoduro, cianuro y fluoruro de cacodilo mediante la acción de los ácidos respectivos sobre el óxido. La oxidación de ese último condujo al ácido cacodílico $C_4H_{12}As_2O_3 + H_2O$. El radical libre se obtuvo por calentamiento del cloruro con cinc en una atmósfera de dióxido de carbono disolviendo el cloruro de cinc formado con agua y secando el líquido aceitoso que se inflama fácilmente al aire. En este trabajo Bunsen tuvo que respirar el aire a través de largos tubos de vidrio y debido a una explosión perdió parcialmente la vista de un ojo. Descubrió el hecho de que si una gota de óxido de cacodilo cae sobre una parte caliente del aparato de destilación “el

³⁶ Roscoe: *J. Chem. Soc.*, 1900. LXXVII, 513.

³⁷ *Annalen*, 1837, XXIV 27; 1841, XXXVII 1; 1842 XLII, 14; 1843, XLVI, 1; *Klassiker*, de Ostwald N° 27; *Phil. Mag.*, 1842 (3), XX, 343, 382, 395.

aparato resulta destruido por una explosión y se produce una llama de arsénico de varios pies de largo que luego cubre los objetos circundantes con una capa negra de arsénico de olor pestilente”

Bunsen determinó las densidades de vapor de todos los compuestos volátiles del cacodilo y obtuvo así las fórmulas correctas. Refiriéndose a los compuestos de cacodilo, dice Bunsen: “Echando una mirada a este grupo de sustancias reconocemos en él un componente invariable cuya composición está representada por la fórmula $C_4H_{12}As_2$... Los elementos constituyentes de este componente combinados entre sí por una afinidad poderosa toman parte sólo como un todo en las descomposiciones que caracterizan a estas sustancias. Forman en sus compuestos una de esas unidades superiores que llamamos átomos orgánicos o radicales”. La aislación efectiva del radical cacodilo fue un gran triunfo para la teoría de los radicales, la que, como Bunsen lo hace notar, resultó desde entonces un hecho para todas las finalidades y tentativas de la Química Orgánica.

Bibliografía

Leicester, H.M.; (1956). *The Historical Background of Chemistry*. J. Wiley & Sons. Ltd. London.

Moore, F. J. (1918), *A History of Chemistry*. McGraw – Hill. New York.

Partington, J. R.; (1937) *A Short History of Chemistry*, Mc. Millan, London.

Thorpe, E.; (1911), *Essays in Historical Chemistry*. Mc Millan & Co. London.