

Una incursió en el rerefons històric de les idees de *valència*, *enllaç* i *estructura química*

A foray into the historical background of the ideas of *chemical valence*, *bond* and *structure*

Pere Grapí / Universitat Autònoma de Barcelona. Centre d'Història de la Ciència



resum

Per als estudiants, res és tan habitual com interpretar les lleis ponderals de la química mitjançant el concepte *valència* i exemplificar-les mitjançant compostos inorgànics simples. De la mateixa manera, aquestes substàncies inorgàniques solen utilitzar-se per exemplificar les nocions d'*enllaç* i *estructura química* en els llibres de text de química. No obstant això, l'itinerari d'aprenentatge no reflecteix l'aproximació històrica, atès que va ser en el camp de la química orgànica, més que en el de la inorgànica, on va existir la necessitat de conèixer la composició i l'estructura íntima dels compostos. Aquest article pretén explorar aquelles rutes que més significativament van contribuir al desenvolupament dels conceptes *valència*, *enllaç* i *estructura química*.

paraules clau

València, enllaç químic, radical, estructura química, tipus.

abstract

For current students nothing is more natural than to interpret in valence terms the laws of chemical combination exemplified by simple inorganic compounds. Similarly, inorganic substances are often used to illustrate the concepts of *chemical bond* and *structure* in chemistry textbooks. However, the learning pathway does not reflect the historical approach, because there existed in the field of organic chemistry, rather than in inorganic chemistry, the need to know the inner structure and composition of their compounds. This article is intended to explore those routes that most significantly contributed to the development of the concepts of *chemical valence*, *bond* and *structure*.

keywords

Valence, chemical bond, radical, chemical structure, type.

El desencís del «somni newtonià» i l'electrificació del canvi químic

Una bona part dels químics del segle XVIII trobà en la hipòtesi de Newton sobre l'existència d'una atracció de curt abast, anàloga a la gravitatòria però entre partícules dels cossos, la inspiració per progressar en la comprensió de les reaccions químiques. La recerca d'aquestes atraccions i, molt particularment, les ànsies de poder-les manipular per articular explicacions sobre els fenòmens químics sumiren

una bona part dels químics en l'anomenat *somni newtonià* fins a principi del segle XIX. L'atracció de curt abast entre partícules fou considerada la causa immediata de les afinitats observades en les reaccions químiques. El sistema de les afinitats químiques de final del segle XVIII fou el resultat de la fascinació que en la gent de ciència havien produït les idees de Newton sobre la combinació química. No obstant això, aquest «somni newtonià» va començar a

esvaïr-se durant la segona dècada del segle XIX, quan es va perdre l'esperança d'explicar satisfactòriament els fenòmens químics a partir de forces d'atracció newtonianes de curt abast (Grapí, 2004, p. 50-55).

La controvèrsia que s'establí a la darrer part del segle XVIII entre Luigi Galvani i Alessandro Volta sobre l'origen de l'electricitat animal acabà en el descobriment per part d'aquest últim de la pila elèctrica, que impulsà una nova tradició en la química. La desco-

berta dels efectes químics que l'electricitat generava obrí noves perspectives en les quals s'integrarien les afinitats químiques. El químic anglès Humphry Davy dugué a terme, a partir del 1810, una sèrie d'experiments aprofitant el potencial analític de la pila que el portaren al convenciment que l'afinitat química i la interacció elèctrica eren manifestacions d'una mateixa força subjacent. El 1806, Davy va fer públiques les seves primeres idees sobre la naturalesa elèctrica de les afinitats químiques, que es poden resumir de la manera següent: primer, dos cossos que tenen tendència a combinar-se s'electritzen amb polaritats contràries en entrar en contacte; segon, les forces que així es generen propicien la unió dels cossos en un nou compost elèctricament neutre, encara que els components amb càrrega elèctrica oposada romanguin elèctricament carregats en la nova combinació.

Les aportacions de Davy, conjuntament amb les d'Ørsted, Ampère i Faraday, constituïren uns tímids intents per construir una teoria electroquímica del canvi químic que acabaria completant Jöns Jacob Berzelius. Aquest, a partir del 1811, començà a comprendre que el canvi químic estava irremediablement vinculat a variacions en l'estat elèctric dels components de les substàncies. Entre els anys 1813 i 1815, Berzelius inicià la construcció d'un sistema explicatiu tant del canvi químic com de les proporcions de combinació. Aquest sistema ha estat qualificat de *dualista* per estar fonamentat en la idea que en qualsevol partícula coexisteixen dues parts o pols, un dels quals posseeix més electricitat d'un tipus que la que l'altre pol pot neutralitzar mitjançant electricitat del tipus contrari (Grapí, 2008, p. 53-58).

La teoria dels radicals i el dualisme electroquímic de Berzelius

La idea de *radical* en química va sorgir el 1787, de mans de Guyton de Morveau, durant el procés de construcció de la nova química de l'oxigen. Els radicals es consideraven les parts més senzilles dels àcids que modificaven l'oxigen. Per a Lavoisier, els àcids orgànics eren òxids de radicals que contenien com a mínim carboni i hidrogen. Berzelius va captar aquesta idea de *radical* i la va convertir en la peça integral del seu sistema. La base del sistema electroquímic era el supòsit que dos elements o radicals es combinaven fins a assolir la neutralització d'electricitats oposades. Berzelius forçà la química a entrar en un mode dualístic que va dur a una visió analítica dels compostos químics, la qual resultà de gran ajuda per al posterior desenvolupament del concepte *valència*.

La teoria rebé un reconeixement força general a Alemanya, sobretot, i una certa ascendència temporal a França. A Alemanya, el principal impulsor va ser Justus von Liebig, que, insatisfet amb la formació química rebuda al seu país, va realitzar una estada de dos anys a París (1822-1824), on aleshores es liderava la recerca de compostos orgànics. De tornada a Alemanya, va exercir durant vint anys, a Giessen, de director del laboratori de recerca i ensenyament més famós del seu temps. El mateix Liebig, conjuntament amb Friedrich Wöhler, va anunciar les seves recerques sobre el radical benzoil que havia d'estar present en substàncies com el benzaldehyd, l'àcid benzoic, el clorur de benzoil o la benzamida. A partir del 1838, la hipòtesi dualística de Berzelius que sostenia la teoria dels radicals va començar a entrar en crisi. La persistència de Berzelius que els radicals no

podien contenir oxigen va ensopagar amb l'anomalia que representava el radical benzoil.

La teoria va remuntar en mans de Hermann Kolbe (fig. 1), que es va convertir en el protagonista d'una renovada teoria dels radicals. Kolbe havia estat alumne de Wöhler a Göttingen, col·laborador de Robert Wilhelm Bunsen a Marburg i, més tard, de Playfair a Londres, on va conèixer Edward Frankland. El 1851 va retornar a Marburg per substituir Bunsen, que havia obtingut la càtedra a Heidelberg. Mentrestant, a París, el 1839, Charles Frédéric Gerhardt havia introduït el terme *còpula* per indicar la part orgànica d'una molècula disposada a unir-se a una part inorgànica. Berzelius va adoptar aquesta aproximació i, finalment, va imaginar l'àcid acètic com un compost resultant de la «copulació» o «conjugació» de l'àcid oxàlic amb la «còpula» (C^2H^3): $C^2H^3 + C^2O^3 + HO$.

Quan Kolbe va sintetitzar l'àcid tricloraacètic, va seguir l'aproximació de Berzelius i el va formular com a $C_2Cl_3 + C_2O_3 + HO$, i el corresponent progenitor, l'àcid acètic, com a $C_2H_3 + C_2O_3 + HO$.¹ Així, doncs, la teoria dualística dels radicals de Berzelius va revifar amb l'impuls de Kolbe i, també, de Frankland (Russell, 1971, p. 22-25).

Edward Frankland s'havia format com a col·laborador de Playfair al Col·legi per a Enginyers Civils de Putney. En aquesta institució va ser on inicià amistat i una complicitat científica amb Kolbe. Després d'una curta estada amb aquest últim al laboratori de Bunsen a Marburg, va retornar a Anglaterra el 1847 per exercir de professor al Col·legi Queenwood

¹ Aquestes fórmules es van elaborar prenent els valors 6 i 8 per als pesos atòmics del carboni i l'oxigen, respectivament.



Figura 1. Hermann Kolbe (1818-1884).

de Hampshire. Frankland va dedicar ingents esforços a aconseguir l'aïllament d'alguns radicals (com el metil i l'etil) que finalment van resultar no ser veritables radicals, sinó els seus dímers. No obstant això, aquestes recerques el van conduir a la síntesi dels primers compostos organometàl·lics (dimetilzinc i dietilzinc) i a imaginar l'acoblament de la teoria dels radicals amb l'emergent teoria dels tipus (Frankland, 1852).

La teoria dels tipus químics i la controvèrsia «funció» vs «estructura»

Tot i que la teoria dels radicals i la dels tipus dugueren, quasi independentment, a la idea de valència, cal dir que la teoria dels tipus va dominar la química orgànica de mitjan segle XIX de forma espectacular. La teoria dels tipus va emergir com un intent d'ordenar el desconcert que imperava en la química orgànica en aquells casos en què la teoria dels radicals no reeixia. La teoria dels radicals va rebre un fort contratemps quan es va descobrir que el clor (electronegatiu) podia substituir l'hidrogen (electropositiu), quelcom inacceptable des del punt de vista del dualisme electroquímic. El descobriment d'altres anomalies semblants va

suposar un descrèdit envers la concepció de les molècules com una conjunció de radicals, i es van començar a imaginar de forma més holística, com a unitats. Aquesta tendència va agafar volada per la limitació de la teoria dels radicals d'entendre els àcids tan sols com a òxids de radicals o hidrats d'òxids. El 1843, Gerhardt va demostrar que els àcids acètic i tricloroacètic obeïen a una única fórmula ($C_2H_4O_2$ i $C_2HCl_3O_2$), excloent-ne la presència d'aigua.

El buit teòric posterior al col·lapse de la teoria dels radicals va ser ocupat per la nova teoria dels tipus, comandada des de l'escola de París per Jean-Baptiste Dumas. Aquest va publicar, el 1838, la seva versió de la teoria dels tipus. Les semblances entre els àcids acètic i tricloroacètic, o entre el cloral i l'acetaldehid, li van fer suposar que en la química orgànica hi havia uns certs «tipus» que romanien intactes, fins i tot quan l'hidrogen era substituït per un halogen (clor, brom o iode). Els «tipus» eren substàncies que contenien el mateix nombre d'equivalents units de la mateixa manera i que mostraven les mateixes propietats químiques fonamentals. L'essència de la teoria era que la unitat d'un compost químic i les seves propietats estaven determinades més per les posicions de les partícules i no tant per la seva naturalesa química.

Ara bé, la gènesi de la teoria no s'entendria sense les aportacions d'Auguste Laurent, que havia estat col·laborador de Dumas. Aquest últim va formar part del tribunal de la tesi doctoral de Laurent, on va presentar la seva teoria nuclear com una interpretació geomètrica de la constitució química. La teoria de Laurent aplicada als hidrocarburs considerava que aquests disposaven d'un nucli representat per un prisma rectangular amb dotze

àtoms d'hidrogen i vuit de carboni (C^8H^{12}) repartits entre les arestes (H) i els vèrtexs (C) del prisma (fig. 2). Un àtom de clor, per exemple, podia substituir-ne un d'hidrogen i així formar un «nucli derivat» que es podia combinar amb altres àtoms. D'altra banda, el clor també podia addicionar-se a una cara del prisma per formar un producte d'addició. En qualsevol cas, la posició d'un àtom, però no la seva naturalesa ni la seva càrrega, en determinava el comportament químic.

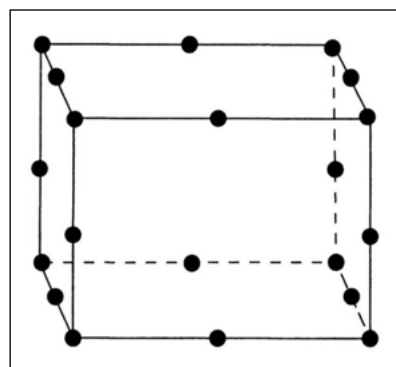


Figura 2. El nucli d'un hidrocarbur segons Laurent. Els dotze àtoms d'hidrogen i els vuit de carboni representats per cercles a les arestes (H) i als vèrtexs (C) d'un prisma rectangular.

Ambdues propostes teòriques de Dumas i Laurent cal entendre-les com a aproximacions diferents a les tradicions de la història natural del moment. La teoria nuclear de Laurent era deutora de la classificació cristal·logràfica i de l'isomorfisme químic en les tradicions de René Just Haüy i Eilhard Mitscherlich, respectivament. Contràriament, la teoria dels tipus de Dumas estava basada en la classificació dels organismes, pròpia de la tradició de la història natural que ell mateix havia assimilat del botànic Augustine Pyrame de Candolle. Tot plegat encara es pot comprendre millor en el context de la disputa, a començament dels anys trenta del segle XIX, entre el paleontòleg Georges

Cuvier i el zoòleg Étienne Geoffroy Saint-Hilaire sobre els fonaments d'un sistema de classificació natural en la zoologia. No obstant això, la qüestió anava més enllà d'una classificació formal. Es tractava d'un debat que acabaria incidint en el desenvolupament de la química orgànica: el de la relació entre funció i estructura en els organismes vius. Cuvier advocava per la idea que les necessitats i funcions dels animals n'havien determinat l'estructura. En canvi, Geoffroy Saint-Hilaire defensava que hi havia una relació definida entre el nombre i l'ordenació de les parts d'un organisme que era independent de la seves formes i funcions. Dumas clarament va manllevar la teoria dels tipus químics de les tradicions de la història natural dels organismes vius i de la teoria nuclear de Laurent (Nye, 1996, p. 121-124).

A partir del 1840, la teoria dels tipus va començar a ser acceptada i una generació de químics va proposar diferents tipus químics. Alexander William Williamson va proposar el tipus «aigua»; Gerhardt, els tipus «hidrogen» i «clorur d'hidrogen», i Charles Adolphe Wurtz i August Wilhelm von Hofmann, el tipus «amoníac». La proposta del cinquè tipus, «gas de maresma» (metà), per part de Friedrich August Kekulé, tindria conseqüències definitives per al futur de la química. D'aquesta manera, per exemple, el dietilèter, l'alcohol etílic i l'àcid acètic es consideraven derivats de l'aigua per substitució dels àtoms d'hidrogen. De la mateixa manera, l'etilamina i la fenilamina es podien considerar derivats de l'amoníac (fig. 3).

Molts químics començaren a considerar les analogies entre molècules i organismes naturals més apropiades que les analogies entre molècules i boles de billar. La teoria dels radicals, amb el seu

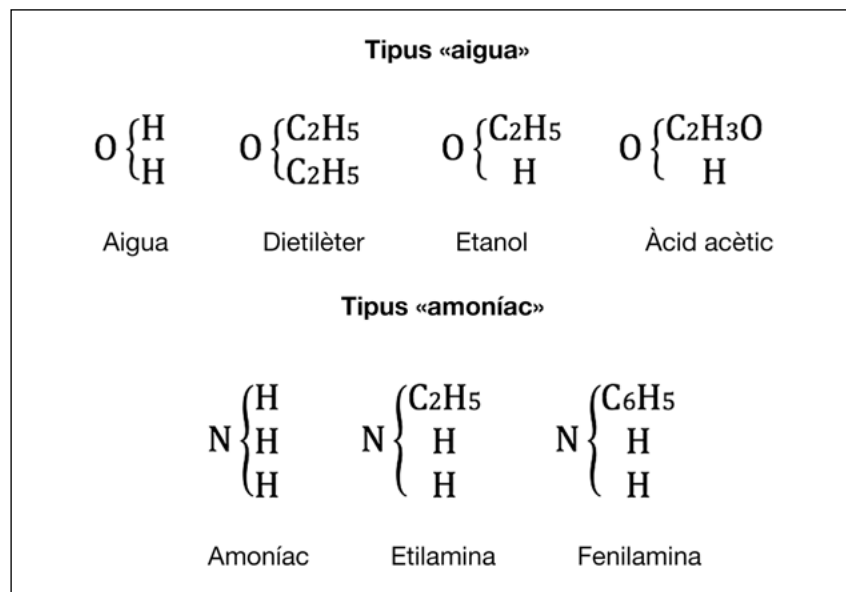


Figura 3. Dos dels cinc tipus químics proposats a mitjan segle XIX.

dualisme electroquímic, va desaparèixer de la química orgànica després del 1860 i no tornaria a reaparèixer fins a començament del segle XX. No obstant això, en tot aquest desenvolupament no hi havia cap insinuació sobre l'existència real d'aquests tipus. És més, hi havia un veritable «escepticisme estructural» en una bona part de la comunitat química. Els tipus químics donaven pistes sobre les possibles reaccions que un compost podia sofrir sense suggerir res sobre la disposició dels seus àtoms.

El concepte valència i la doctrina de Kekulé

Mentre l'escola de París culminava el desenvolupament de la teoria dels tipus, a Londres es gestaven algunes modificacions que aplanarien el camí a la idea de valència química. Allí eren, entre d'altres, Alexander William Williamson, deixeble de Liebig, i William Odling, deixeble de Gerhard. Però qui acabaria liderant els esdeveniments seria Friedrich August Kekulé (fig. 4), col·laborador de John Stenhouse a l'hospital St. Bartholomew entre els anys 1853 i 1855. Kekulé havia

estat deixeble de Liebig i de Gerhardt. Durant aquesta època, a Londres, Williamson i Kekulé van travar una sòlida amistat. Va resultar inevitable que la naturalesa de l'àtom que compartia la gran majoria dels compostos orgànics, el de carboni, acabés sent objecte d'escrutini. El 1858, Kekulé i Archibald Scott Couper van anunciar, amb un mes de diferència i de forma independent, els seus punts de vista sobre la naturalesa del carboni.

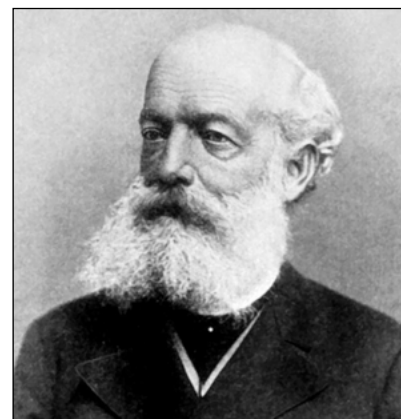


Figura 4. Friedrich August Kekulé (1829-1896).

Tot va començar el 1857, amb la publicació per part de Kekulé de l'article «Sobre la constitució del fulminat de mercuri». L'article va

servir per fer la presentació del tipus químic «gas de maresma», al qual Kekulé va assignar compostos com ara el cloroform, l'acetnitril i el mateix fulminat de mercuri.

El tipus «gas de maresma» (metà)

$C_2 H$	H	H	H	gas de maresma
$C_2 H$	Cl	Cl	Cl	cloroform
$C_2 (NO_4)$	Hg	Hg	(C_2N)	fulminat de mercuri

Per a Kekulé, tots els compostos assimilats a aquest tipus estaven relacionats no tant per semblances de propietats, sinó més aviat pel fet que utilitzant els reactius adequats cadascun es podia obtenir o transformar en qualsevol altre. La posició de Kekulé va suposar una ruptura amb la teoria clàssica dels tipus de Gerhard, que els atribuïa meres semblances de reactivitat. Aquesta era una ruptura profunda, perquè implicava passar d'uns tipus «químics» a un altre de més aviat «mecànic», on prevalien les relacions de constitució, gairebé d'estructura, enfront de les relacions de reacció (Russell, 1971, p. 62-63).

El 1858, Kekulé va publicar el seu gran article de referència, «Sobre la constitució i les metamorfosis dels compostos químics i la naturalesa química del carboni», en el qual presentaria un relat sistemàtic de la seva doctrina. Kekulé va començar a utilitzar dos conceptes clau, *atomicitat* i *unitat d'afinitat* entre àtoms. L'*atomicitat* d'un element expressava el nombre d'àtoms amb els quals un àtom de l'element era capaç d'arribar a saturar-se. Així, es parlava d'*elements monoatòmics*, *diatòmics*, *triatòmics* o *tetratòmics*, si un àtom d'un element es podia saturar amb un màxim d'un, dos, tres o

quatre altres àtoms. Inicialment, els termes *atomicitat* i *basicitat* eren intercanviables. Els adjectius *monobàsic*, *bibàsic*, etc., s'havien estat utilitzant des de feia temps en tractar sobre els àcids i les sals.²

El carboni era, doncs, un element tetratòmic o tetrabàsic. Això implicava que, per a substàncies amb només un àtom de carboni, la suma de les unitats químiques dels elements units a l'àtom de carboni havia de ser igual a quatre

El carboni era, doncs, un element tetratòmic o tetrabàsic. Això implicava que, per a substàncies amb només un àtom de carboni, la suma de les unitats químiques dels elements units a l'àtom de carboni havia de ser igual a quatre. Així, l'àtom de carboni es combinava amb quatre àtoms d'un element monoatòmic o amb dos àtoms d'un element diatòmic. A més, calia suposar que els àtoms de carboni també es podien unir entre si. D'aquesta manera, per a un compost de dos àtoms de carboni, una «unitat d'afinitat» d'un àtom estava unida a una de l'altre. És a dir, de les vuit (2×4) unitats d'afinitat dels dos àtoms de carboni, dues s'utilitzaven per unir ambdós àtoms i les sis unitats d'afinitat restants es completaven amb àtoms d'altres elements. En resum, un grup de dos àtoms de carboni (C_2) era hexatòmic (Kekulé, 1963, p. 127-128).

Els termes *basicitat* i *atomicitat* van ser els antecedents d'un nou terme, *valència*, que faria fortuna

en la química fins als nostres dies. El 1865, August Wilhelm von Hofmann va plantejar un atac amb tota regla contra l'ús del terme *atomicitat*, en considerar que comportava interpretacions errònies. Com a contrapartida, va proposar el terme *quantivalència* i designar els elements com a *univalents*, *bivalents*, *trivalents* o *tetravalents*, d'acord amb la capacitat per fixar un respectiu nombre d'àtoms. Finalment, el 1868, Hermann Wichelhaus, en un important article sobre derivats del fòsfor, va substituir el terme *quantivalència* pel més curt *valència* (*Valenz*). Tot i així, aquesta no va ser la primera vegada que el terme va ser utilitzat. Kekulé ja l'havia introduït l'any anterior, en un breu article sobre el mesitilè.

La concepció de l'enllaç químic. Els paper de les fórmules gràfiques

La idea de la unitat d'afinitat entre àtoms introduïda per Kekulé va tenir un ús molt generalitzat a Alemanya. D'alguna manera, la vaguetat del terme reflectia la reticència dels químics a tractar sobre la naturalesa d'allò que cohesionava els àtoms de les molècules. En aquest aspecte, els químics anglesos van ser més atrevits, i va ser Frankland qui més va contribuir a la construcció del concepte *enllaç químic*. A partir del 1866, Frankland va formalitzar aquesta idea com un mer punt de fixació o d'inserció (*point of attachment*), de naturalesa desconeguda, mitjançant el qual un àtom estava unit a un altre element. La seva intenció era disposar d'una expressió més concreta que *atomicitat* o *valència* (Frankland, 1866, p. 18). Caracteritzar ontològicament el concepte *enllaç químic* no va ser fàcil, però, a final de la dècada dels anys setanta del segle XIX, pocs químics estaven disposats a oposar-s'hi.

² Actualment, l'*atomicitat* indica tan sols el nombre d'àtoms d'una molècula.

L'acceptació i els dubtes sobre la idea d'un enllaç químic van anar simultàniament acompanyats de l'ús d'un segment per simbolitzar-lo gràficament. Un segment atorgava més realisme que un parèntesi en un dels tipus químics o que la juxtaposició de cercles d'una de les representacions atòmiques de Dalton. Un segment era més identificable amb objectes tan reals com una vareta o una agulla. Però, un cop admès com a símbol, va resultar difícil sostenir la idea que no hi havia res «real» que mantingués units els àtoms d'una substància. Archibald Scott Couper va ser el primer a utilitzar segments per representar «valències».

Couper havia estudiat lògica i matemàtiques, i el 1855 es va instal·lar a Berlín, on, per raons desconegudes, va començar a estudiar química. El 1856 va entrar com a col·laborador al laboratori de Wurtz a París, i el 1858 va publicar, en francès i en anglès, l'article «Sobre una nova teoria química», on mostrava la seva oposició a la teoria dels tipus. El seu rebuig era bàsicament metafísic, en sostenir que les comparacions que establia la teoria tenien uns fonaments falsos. En aquest article, va introduir línies de punts (en la versió anglesa) o segments (en la francesa) entre alguns àtoms de la representació gràfica de compostos (fig. 5).

Val a dir que, en el seu moment, l'article de Couper va tenir una influència limitada, en comparació de la que va tenir el de Kekulé. No obstant això, cal apuntar un parell d'observacions que no es poden menystenir. La primera és que Couper va coincidir, com a col·laborador de Wurtz, amb el químic rus Aleksandr Mikhàilovitx Bútlerov, amb el qual va discutir aspectes del seu article. Bútlerov seria el responsable del debut de la nova teoria

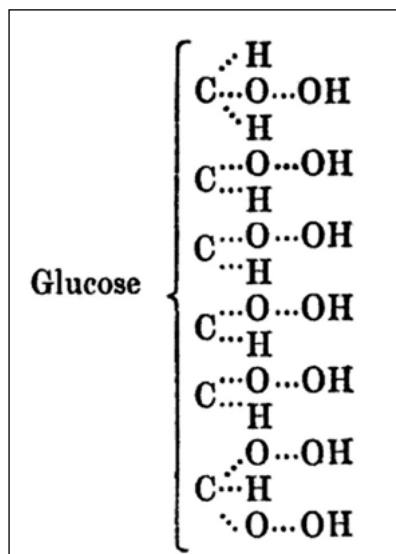


Figura 5. Fórmula de la glucosa (Couper, 1858, p. 116).

estructural de la química. La segona observació té a veure amb el retorn de Couper a Escòcia. Couper va estar uns mesos a la Universitat d'Edimburg, on va coincidir amb Alexander Crum Brown, que aleshores duia a terme el doctorat. Crum Brown va introduir una nova representació gràfica de les fórmules químiques que no tan sols va contribuir extensament a l'èxit de la futura teoria estructural, sinó que també va tenir una llarga influència fins als nostres dies. La tesi doctoral de Crum Brown va suposar la primícia d'un nou sistema de fórmules que es van publicar per primera vegada el 1864. Les fórmules mostraven cada àtom per separat i indicaven clarament els enllaços simples o múltiples (fig. 6).

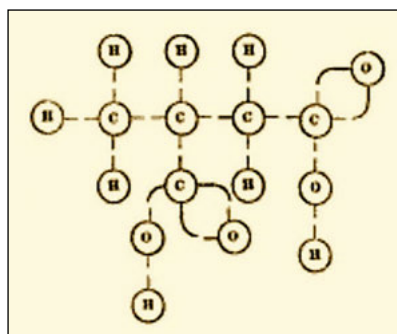


Figura 6. Fórmula de l'àcid pirotartàric (mètilsuccínic) (Crum Brown, 1864, p. 710).

Una representació tan senzilla i gens ambigua va suscitar encara més preguntes, com, per exemple, la justificació d'una disposició plana i simètrica de les valències atòmiques. Si bé aquestes noves fórmules van ser ràpidament acceptades pel món acadèmic britànic, no va passar el mateix a l'Europa continental. Probablement, els diferents contextos educatius d'Anglaterra i del continent (Alemanya i França, sobretot) explicarien aquest decalatge (Russell, 1971, p. 104). El 1865, Hofmann va il·lustrar una conferència seva a la Royal Institution de Londres amb un model fet a base de pilotes de croquet i varetes (fig. 7). Aquests models es designaren amb el nom *fórmules glíptiques* (per distingir-les de les fórmules bidimensionals).

Les fórmules gràfiques van ser molt ben acollides i utilitzades. El 1867 ja es podien veure fórmules gràfiques sense encerclar els símbols dels elements (fig. 8).

Contràriament, l'acceptació i l'ús d'aquestes fórmules gràfiques a Alemanya van ser més lents i incerts. Kekulé era qui controlava la situació. Primer, va rebutjar les fórmules de Crum Brown i, en el primer volum de *Lehrbuch der organischen Chemie* (1859), va proposar el seu sistema de fórmules gràfiques (fig. 9).

En aquestes fórmules «salsitxa» (*Wurst*), cada unitat representava un àtom i la mida de cada unitat era proporcional a la valència de l'àtom en qüestió. Només hi havia unions «verticals» entre àtoms, sense unions «horitzontals», i un enllaç múltiple s'indicava per un doble contacte entre unitats adjacents. El 1867, Kekulé va explicar que no trobava acceptable el sistema de formulació anglès perquè, si tots els enllaços havien de ser coplanars, era impossible considerar la formació d'enllaços triples. Per

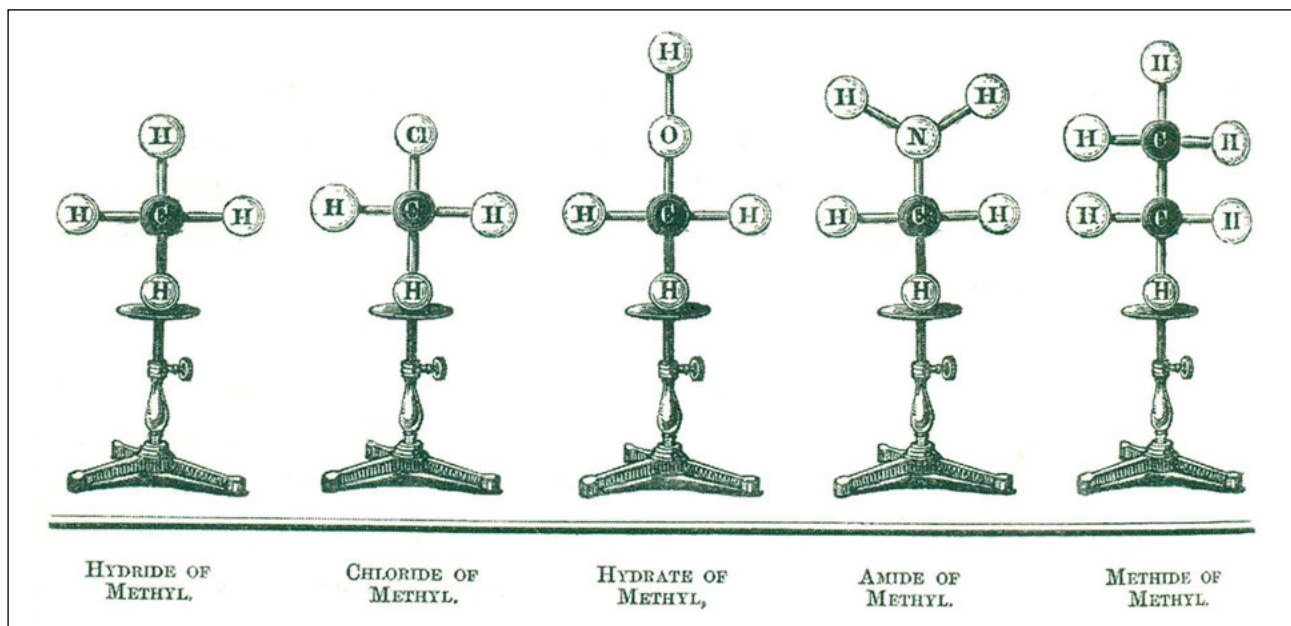


Figura 7. Models glíptics de Hofmann (1865, p. 426).

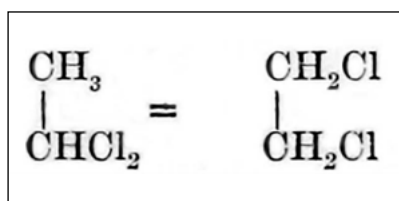


Figura 8. Simpson i Gautier (1867, p. 43).

Val a dir que, en el seu moment, l'article de Couper va tenir una influència limitada, en comparació de la que va tenir el de Kekulé

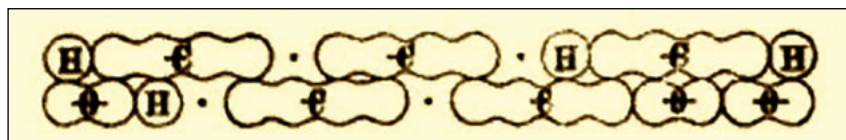


Figura 9. Fórmula gràfica del furfural (Kekulé, 1866, vol. 1, p. 410).

aquest motiu va proposar un model tetraèdric, però a la pràctica va utilitzar representacions semblants a la de Crum Brown. El 1868 va començar a utilitzar, fins i tot, fórmules gràfiques més simples.

La idea d'estructura química

El famós article de Kekulé del 1858 va servir, també, per manifestar el seu escepticisme entorn de la possibilitat de determinar les posicions espacials reals dels àtoms en una molècula. D'acord amb Kekulé, allò que es coneixia sobre la constitució de les substàncies provenia, bàsicament, de l'estudi de les reaccions

químiques i, en menor extensió, de l'estudi de les propietats físiques de molècules estables no reactives. Els químics podien expressar les seves hipòtesis sobre la constitució molecular mitjançant «fórmules racionals» diferents de les «fórmules empíriques» obtingudes a partir de dades experimentals. No obstant això, les fórmules racionals no podien ser res més que fórmules per interpretar reaccions, i la «més racional» entre les possibles fórmules de reacció d'un compost era la que permetia explicar més reaccions. No obstant això, aquest escepticisme va tenir un vessant positiu, en el sentit que va espero-

nar la constatació experimental d'hipotètiques ordenacions seqüencials d'àtoms en una molècula (Rocke, 2010, p. 83-92).

Així, doncs, va començar a guanyar terreny en la química del segle XIX l'anomenada teoria estructural. Aquesta suposava que, en una molècula, les unions entre tots els àtoms estaven determinades per les valències. El terme *estructura química* va ser introduït el 1861 per Aleksandr Mikhàilovítx Bútlèrov (fig. 10) per referir-se a l'ordenació espacial dels àtoms en una molècula. Bútlèrov estava convençut que aquesta estructura era la causa de les propietats físiques i químiques de la substància i, a més a més, podia explicar les modificacions dels tipus químics. L'èxit que van tenir les fórmules de Crum Brown s'ha d'entendre en el context de l'acceptació d'aquesta teoria estructural. Aquestes «fórmules estructurals» van mostrar un elevat potencial predictiu. Les possibilitats gràfiques d'aquesta «química de paper i llapis» van permetre la predicció quasi interminable d'hipotètics derivats i isòmers d'un compost abans d'entrar al laboratori per verifi-

car-los. El repte va consistir tant a dur a terme la síntesi de possibles compostos com a intentar explicar la inexistència d'altres.

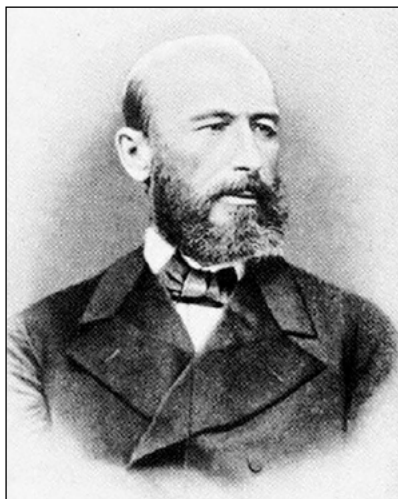


Figura 10. Aleksandr Mikhàilovitx Bútlertov (1828-1886).

Per acabar

A principi del segle xx, les teories físiques sobre la constitució dels àtoms i, en particular, sobre la naturalesa i el comportament dels electrons van obrir expectatives que s'havien aparcat quan es va liquidar la teoria electroquímica dualística. Els químics van adonar-se, no sense reticències, que els conceptes *afinitat* i *valència* podien formar part d'un territori compartit amb els físics. Aquesta opció no havia estat possible anteriorment perquè les nocions de *força gravitatòria* i *elèctrica* no havien reeixit a l'hora d'abastar la complexitat dels canvis químics.

La teoria de l'enllaç per parell d'electrons de valència, elaborada per Gilbert Newton Lewis i Irving Langmuir durant els anys vint del segle xx, va reflectir la influència de físics com Joseph John Thomson en l'aplicació de les idees sobre els electrons a les molècules (Nye, 1996, p. 178-180). Les aportacions de Lewis sobre la naturalesa de l'enllaç químic van suposar l'inici d'un llarg itinerari per explorar les fronteres de la

química i la física. El seu model per reinterpretar els conceptes *valència* i *enllaç químic* va sobreviure a la transició de la física clàssica a la mecànica quàntica. Això va ser així perquè les mateixes limitacions del model van esdevenir, a la llarga, les seves virtuts per fomentar i incorporar novetats i reajustaments (Gavroglu i Simões, 2012, p. 47-55). No obstant això, va ser durant gairebé vint-i-cinc frenètics anys del segle XIX que els debats sobre la naturalesa de les substàncies orgàniques propiciaren la construcció de conceptes com *valència*, *enllaç* i *estructura química*.

Referències

- COUPER, A. S. (1858). «On a new chemical theory». *The Philosophical Magazine and Journal of Science*, núm. 16, p. 104-116.
- CRUM BROWN, A. (1864). «On the theory of isomeric compounds». *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, núm. 23, p. 707-719.
- FRANKLAND, E. (1852). «On a new series of organic bodies containing metals». *Philosophical Transactions of the Royal Society*, núm. 142, p. 417-444.
- (1866). *Lecture notes for chemical students, embracing mineral and organic chemistry*. Londres: John van Voorst.
- GAVROGLU, K.; SIMÕES, A. (2012). *Neither physics nor chemistry: A history of quantum chemistry*. Cambridge: MIT Press.
- GRAPÍ, P. (2004). «El racó de la història: canvi químic i afinitat. Una relació secular». *Revista de la Societat Catalana de Química*, núm. 5, p. 48-57.
- (2008). «L'electrificació del canvi químic. Els seus inicis al primer quart del segle XIX». *Educació Química EduQ*, núm. 1, p. 51-57.
- HOFMANN, A. W. (1865). «On the combining power of atoms».

Proceedings of the Royal Society, núm. 4, p. 401-430.

- KEKULÉ, A. (1866). *Lehrbuch der organischen Chemie*. Erlangen: Ferdinand Enke.
- (1963). «The constitution and metamorphoses of chemical compounds and the chemical nature of carbon». A: THEODOR BENFEY, O. (ed.). *Classics in the theory of chemical combination*. Nova York: Dover, p. 109-131. [L'original és del 1858]
- NYE, M. J. (1996). *Before the big science: The pursuit of modern chemistry and physics, 1800-1940*. Nova York: Simon & Schuster Macmillan.
- ROCKE, A. J. (2010). *Image and reality: Kekulé, Kopp, and the scientific imagination*. Chicago: The Chicago University Press.
- RUSSELL, C. A. (1971). *The history of valency*. Leicester: Leicester University Press.
- SIMPSON, M.; GAUTIER, A. (1867). *On the formation of succinic acid from chloride of ethylidene: Report of the Thirty-Seventh Meeting of the British Association for the Advancement of Science (Transactions of sections)*. Londres: John Murray.



Pere Grapí Vilumara

És llicenciat en ciències químiques (UB) i doctor en filosofia i lletres (programa Història de la ciència, UAB). Ha estat catedràtic de física i química d'ensenyament secundari. Les seves àrees de recerca principals en història de les ciències són la química de final del segle XVIII i principi del segle XIX, així com les relacions entre la història de la ciència i l'ensenyament.
A/e: pgrapi@gmail.com.