

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS
EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

EL MECANISMO DE LA REACCIÓN QUÍMICA

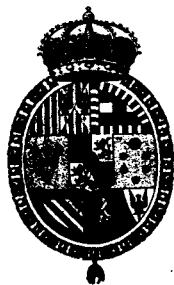
DISCURSO

LEÍDO EN LA SOLEMNE SESIÓN INAUGURAL DEL CURSO
ACADÉMICO DE 1924-25

POR EL ILMO. SEÑOR

D. JOSÉ RODRÍGUEZ MOURELO

EL DÍA 5 DE NOVIEMBRE DE 1924



MADRID

IMPRENTA CLÁSICA ESPAÑOLA

Glorieta de la Iglesia.—Tel. J.-430

1924

SEÑORES:



SISTIMOS, en el momento presente, a una interesantísima fase de la evolución de las doctrinas fundamentales de la Química. Modificadas y ampliadas a cada punto, al compás de los descubrimientos de especies nuevas —ocupación primordial y constante de los investigadores de todos los tiempos — fueron generalizándose y acendrándose con las varias interpretaciones de los hechos, la mayor exactitud de las medidas y la determinación de constantes. Fecundas hipótesis, como lo es, en sumo grado, la atómica, permitieron penetrar en lo más transcendental de los fenómenos, idear ingeniosísimas interpretaciones de la estructura de las moléculas y constituir un artificio admirable que permite, en cierto modo, explicar, por esta misma configuración molecular, las propiedades de los cuerpos compuestos. Al cabo de los años, podemos afirmar ahora que la generosa tendencia que hacía decir a Laurent que «existe cierta predisposición en la arquitectura y arreglo de las moléculas que permite darse cuenta de las propiedades de los cuerpos compuestos», se ha trocado en la realidad que consiente explicar, y hasta repre-

sentar, la estructura molecular precisamente por la apreciación numérica de las constantes físicas de las combinaciones químicas.

Mas es de notar que entre tantas transformaciones incessantes y continuas, fruto admirable del trabajo de muchos, cuyo efecto útil resulta incomparable y permite las nunca interrumpidas rectificaciones que constituyen el progreso de la Ciencia, lo fundamental persiste y es indispensable. Perfeccionanse sin cesar los métodos, aparecen otros nuevos, origen de mayores adelantos; agilizanse las medidas, vienen de todo ello doctrinas e hipótesis de admirable fecundidad y generalizaciones peregrinas; el campo de la Ciencia se ensancha y dilata con ello notablemente, sus ideales hácense a cada momento más grandes y elevados; pero allá en el fondo de tanto progreso y adelantamiento, persiste lo fundamental y continúan las normas primordiales a manera de guía para la investigación, cuyos métodos son más ricos, generales y precisos.

Bien considerado el progreso general de la Química, en el orden de la interpretación de lo descubierto—riqueza inmensa, sin cesar engrandecida por los cotidianos descubrimientos de nuevas especies o determinación de los hechos—podría, con razón, decirse, a la vista del soberano conjunto, y de la renovación incesante de sus aspectos, que realmente no hay Química clásica, ni Química nueva; que la Química es siempre nueva, y que sus progresos son las lozanías de una perenne juventud. Débese esto, a lo que entiendo, a la manera como se realiza la evolución de sus doctrinas fundamentales, cuya finalidad reside en explicar racionalmente los fenómenos y su mecanismo, medirlos con toda la posible exactitud y, sobre todo, preverlos. Actual-

mente—en lo que atañe a la parte general, que es lo más interesante de la Ciencia—se forma la Química Matemática, fundada en las más precisas y delicadas investigaciones experimentales, cuyo valor ha aumentado, por esto mismo, notablemente.

No puede negarse que la Química denominada pura tiene procedimientos de investigación de asombrosa fecundidad. El análisis fué, y continúa siendo, el medio de descubrir cuerpos, y hasta ahora mismo puede asegurarse que cada nuevo método analítico implica y lleva consigo el descubrimiento de nuevos elementos químicos, y no ha de olvidarse que por análisis químico, muy delicado y exquisito, se llega a determinar el peso atómico. Al lado del análisis se coloca, naturalmente, la síntesis, cuyas excelencias no han menester encarecimientos, que ha convertido a los químicos, de artistas destructores, en artistas creadores, permitiéndoles formar el objeto mismo de sus indagaciones. Del análisis precisamente son consecuencia las primeras leyes numéricas de la Química, comenzando por la fundamental de las proporciones definidas, que Proust elaboró en España, por ventura ayudado de algún químico español que a la sazón trabajaba en su laboratorio. Refiérense, asimismo, a determinaciones analíticas, las constantes físicas, a las cuales tanta y tan justa importancia se otorga en la época actual, en la que, lejos de haber disminuído el valimiento de los métodos de análisis, ha crecido de manera considerable, aunque su sentido haya variado.

Consecuencia transcendental del análisis es la definición primera de la especie química, atendiendo a la constancia e invariabilidad de su composición elemental, tan íntimamente ligada con las constantes físicas, cuyas variaciones, mediante

influencias que ahora consideramos, hállanse ya previstas en cierta conferencia que Henri Sainte-Claire Deville explicó por los años de 1860, y con el título de *Las leyes de los números en Química y la variación de sus constantes*, en la Sociedad Química de París. Es, asimismo, prueba actual de esta misma importancia la Oficina Internacional de Patrones Químicos, destinada para entrecoger y guardar las especies químicas puras, con sus constantes y composición bien determinadas, así como los procedimientos más eficaces y adecuados de obtenerlas, cuyos patrones han de servir para las investigaciones de mayores precisión, delicadeza y exquisitez. Tocante a la síntesis, sábese cómo ha prestado y prestará siempre los mejores datos destinados a inquirir y descifrar los problemas referentes a la estructura molecular de las substancias orgánicas.

Ocorre pensar—precisamente a la vista de los resultados actuales—que los medios de investigación propios y exclusivos de la Química no bastan para la investigación de sus fenómenos, ni siquiera explicar el mecanismo de los más sencillos, ni aun inferir cuál sea el de la combinación molecular. Por eso, en realidad, se acude a procedimientos y a doctrinas no esencialmente químicos y a hipótesis cuyos fundamentos radican en otras ciencias, y como en todas ellas, al soberano artificio del cálculo matemático. Tales ingerencias de otras ciencias a ella afines, mejor diría de los métodos de investigar y de las doctrinas, han tenido una transcendencia de tanta cuantía en la Química, que produjeron la transformación de sus teorías de manera profunda, sin desviarlas empero de su característica fundamental, aun cuando su aspecto haya cambiado y en sus proceder de indagar sea notado un sentido más lógico y racional, que alcanza hasta el

propio análisis, cuyos sistemas se rigen ahora y se explican por rigurosos principios científicos. Resultó al cabo de la compenetración aludida otra ciencia especial, admirable por sus métodos, fecunda por sus doctrinas.

Desde mucho tiempo atrás, puede decirse que, a partir mismo de los comienzos de la Química científica y de su constitución como tal ciencia, influyen en ella sistemáticamente, en beneficio de sus adelantos, los métodos y las doctrinas de la Física, sus propios progresos, sus teorías más generales. Es sobremanera interesante el observar cómo los adelantos de la Física repercuten de continuo en los descubrimientos químicos, y de qué suerte se ha intentado explicar la afinidad y sus consecuencias, medirla y darse cuenta del mecanismo de las combinaciones químicas, apelando a doctrinas físicas o mecánicas. Basta recordar, a semejante propósito, las doctrinas electroquímicas de Davy y de Berzelius y la propia Mecánica Química, cuyos fecundos principios, fundados al cabo en los de la Termodinámica, estudió y estableció principalmente Berthelot. Hoy mismo la teoría del mecanismo de las reacciones químicas tiene su más firme y sólido apoyo en los principios y hechos de la Radioquímica, de la que la Fotoquímica constituye una de las principales ramas. Andando los tiempos y cuando tales influencias adquirieron la extensión debida, hubo de formarse la Química Física, ciencia si autónoma e independiente, ligada, no obstante, por fuertes lazos a sus inmediatas generadoras.

Puede observarse aquí un hecho singular. La Física es esencialmente la ciencia de lo continuo; la Química es la ciencia de lo discontinuo: no obstante esta especie de antagonismo, no hay otras que más se relacionen y compenetren. A mi entender, radica la causa de ello, no en el con-

traste de los fenómenos que una y otra estudian, sino en cierta especie de solidaridad advertida entre las ciencias dichas positivas. Al cabo, su objeto es único, y en realidad sólo se diferencian por la mayor extensión que en cada una de las disciplinas hayan adquirido los métodos de investigar, no por la riqueza de su contenido, y sí por la generalidad de sus principios, doctrinas y teorías. Así se comprende cómo las famosas hipótesis de iones y electrones o la felicísima concepción y representación del átomo de Bohr, venidas del campo de la Física pura, hayan influido de modo tan decisivo en las actuales doctrinas generales de la Química.

Esta extensión de los principios de la Física a la Química trajo a ella, por de pronto, algo fundamental que le ha impreso nuevos rumbos, y fué la cinética química, considerada como un capítulo complementario de la Termodinámica, consecuencia inmediata del principio de Carnot, que ha permitido medir, bajo cierto aspecto, el potencial químico, siquiera en una primera aproximación, considerar la energía invertida en los fenómenos químicos como factor indispensable y representar las combinaciones reversibles a modo de verdaderos ciclos. Pero con ser esto mucho y establecer relaciones estrechas entre la Física y la Química desde el punto de vista de la Termodinámica, distaba bastante de abarcar toda la generalidad del problema químico, función de muchas variables que no puede ser apreciado en números midiendo una sola de ellas. Como nada detiene el progreso de las ciencias, y el de la Física general fué tan rápido y bien fundamentado en los tiempos que alcanzamos, su influencia continua en las doctrinas de la Química hubo de ser más efectiva e intensa; puede decirse más completa que lo fuera antaño. A su vez, la Química ha proporcionado a la Física buena copia de ma-

teriales a los que aplicar sus métodos de investigación y elementos de valía para generalizar, mediante experimentos, sus mejores doctrinas.

Quien observe atentamente su evolución y la de los métodos de estas dos ciencias, pronto advertirá cómo no van paralelos, ni en ningún momento doctrinas y descubrimientos son antagónicos. Se influyen grandemente, se tocan, se prestan mutuo auxilio, jamás se contradicen, y de ello es buen ejemplo el moderno concepto y explicación de la ley periódica de los elementos químicos, debida a las más finas investigaciones y a las más exquisitas medidas espectrales, que de tan radical manera han modificado y ensanchado nuestro concepto de elemento químico. Por tal camino, la noción de los isótopos, que tanto atañe a la Química, es una noción puramente física. Y en una región más elevada, la idea del átomo químico, indivisible e invariable, ha sido sustituida por la del átomo divisible, movable, transformable continuamente, mejor dicho, desintegrable, mucho más física que química.

Fueron motivo, ya de tiempo atrás, sobre todo las determinaciones numéricas de los accidentes de los fenómenos, la precisión de las medidas y el aprecio de las constantes físicas de los cuerpos, de una tendencia singular, ahora bien definida, y que se refiere a la unidad de doctrina. Para ello se aplica—y es a cada punto con mayor justeza—toda hipótesis física a la interpretación y explicación más adecuada de los fenómenos químicos. Hasta aquella noción, en sumo grado fecunda y no clara ni concretamente definida de la valencia, ha logrado concretarse, precisarse y generalizarse mediante la aplicación de las teorías electrónicas, de la propia manera que el estudio de los criatales por medio de los rayos X ha logrado modificar grandemente los conceptos anteriores tocante a

su estructura. Hasta el significado de los enlaces, fundamento de las doctrinas relativas a la estructura de las moléculas orgánicas, aparece esclarecido gracias a la aplicación de fecundas doctrinas físicas, que de tal manera gobiernan ahora la ciencia de las combinaciones químicas.

* * *

RESALTA muy a las claras el carácter de la fase actual de la evolución de las doctrinas fundamentales de la Química en las teorías poco experimentalmente establecidas tocante al mecanismo de la reacción química, acerca de cuyo asunto séame permitido hacer algunas observaciones personales, luego de exponer su estado actual y sus fundamentos. Es un problema primordial en el que se reflejan, punto por punto, las sucesivas influencias de las doctrinas físicas, y aunque no se haya de relatar su historia y desenvolvimiento en el tiempo, y sólo su estado actual forme el objeto del presente estudio, importa dejar consignado cómo, cada una de ellas a su turno, las sucesivas doctrinas físicas, muy en particular las eléctricas, fueron sirviendo para darse cuenta del mecanismo de la reacción química. De todas ha quedado algo de suma importancia, si no en la Química pura, en el dilatado campo de sus aplicaciones, siendo de ello excelente y claro ejemplo la Electroquímica. En otra dirección puede citarse, de la propia manera, la Termoquímica y sus consecuencias.

Guía de la doctrina que voy a exponer, sólo en muy corta medida y entre límites por de pronto sobremanera restringidos, puede serlo la experimentación. Mas aunque, en mucha parte, demande comprobaciones experimentales, sus funda-

mentos radican en datos bien conocidos y estudiados de la cinética química y en otros no menos importantes de los fenómenos fotoquímicos. Aparece como lógica consecuencia de conocidos teoremas, cuenta en su apoyo con aportaciones valiosas de la Radioquímica, con aquellos trabajos que llevaron a Arrhenius a una expresiva fórmula general, con los famosos estudios de Marcellin, con los importantísimos de Einstein relativos al equivalente fotoquímico y con los de Trautz, Lewis, Duclaux y Perrin, principalmente; en ella tiene aplicación la notable ley de Planck; es aplicable la de Wien, y constituye, bajo cierto aspecto, una generalización de la doctrina fecunda de los *quanta*, motivo de una exposición que en forma de conferencia hizo Daniel Berthelot en la cátedra del Colegio de Francia este mismo año y en el mes de marzo. En el de 1922 fué discutida la doctrina, a la cual se trajeron con tal motivo nuevos elementos, en el Consejo de Química que en Bruselas había fundado Solvay, gran industrial y entusiasta Mecenas de las Ciencias. Lo allí tratado, que aún no ha visto la luz pública, puede estudiarse resumido en una Conferencia explicada por el profesor Job en el citado Colegio de Francia a 10 de marzo de 1923. En un libro del profesor Urbain, de París, cuya publicación es de estos mismos días, tiene la teoría nueva del mecanismo de la reacción química amplios desenvolvimientos.

Seguramente no ha de faltarle la indispensable sanción experimental inmediata; pero aun no teniéndola de momento, debe adjudicársele el mérito de haber abierto nuevos y amplios caminos a la investigación en los vastos dominios de la Fotoquímica, donde tanto hay que explorar, particularmente en lo tocante a la interpretación de los fenómenos y a la determinación numérica de constantes. Se añadirá tan sólo,

como cosa positiva, la generalización que trabajando en estas nuevas direcciones ha logrado ya el estudio de la radiación dentro del campo de la Química y para explicar el mecanismo de sus reacciones.

Ha de tenerse presente cómo se trata, en definitiva, de llevar a la Química y agregar a su condición cualitativa un elemento cuantitativo de la mayor generalidad, de suerte que permita, dadas las condiciones de un sistema, prever y determinar sus transformaciones posibles, y de ellas las más probables, y de éstas las que hayan de realizarse seguramente y por qué caminos. Tal aspiración será imposible lograrla de buenas a primeras no habiendo determinado las características del sistema reaccionante y sin poder establecer de antemano reglas y normas fijas al respecto de las energías, internas y externas, que han de actuar sobre el dicho sistema. Aunque no sea aplicable de ninguna manera y con la generalidad con la cual su autor lo había establecido, pretendiendo medir el fenómeno químico de la reacción tan sólo apreciando una de sus variables, el llamado principio del trabajo máximo de Berthelot constituye un punto de partida, cuya importancia ha aumentado desde que han sido enunciados otros dos principios importantes: el de Le Chatelier y el de Nernst.

Téngase advertido cómo la Química es esencialmente la ciencia de las transformaciones moleculares, en las cuales, no sólo intervienen masas, sino también energías, de tal modo que no bastan las sustancias en presencia, sino que es menester que sean activas o que, por lo menos, se hallen en estado de poder serlo mediante acciones internas o externas. Por muy afines que sean el cloro y el hidrógeno, para que se combinen y generen el ácido clorhídrico no basta el contacto, sino

que es indispensable la acción de una energía exterior al sistema reaccionante, cuya acción es bastante más compleja de lo que parece. Actúa en un punto determinado; allí realizase la unión de los dos gases, introduciendo, por de contado, un nuevo elemento en el sistema, que es el ácido clorhídrico, en aquel punto formado y el cual, de necesidad, ha de ejercer acciones sobre el resto de la masa no combinada todavía. Tocante a esta reacción tomada como ejemplo, pueden verse muy atinadas consideraciones en un estudio, exposición de sus nuevos puntos de vista, relativos a la teoría de la afinidad química, publicado en el pasado mes de septiembre por el profesor Born, de Gotinga.

Iniciada la transformación química en un punto de la masa reaccionante, continúa, en apariencia por la sola virtud de esta fuerza excitadora, hasta el estado final, originando otro sistema distinto, de más estabilidad aparente, a su vez apto para nuevos cambios. Muy lejos está la realidad de los sencillos y elementales aspectos de este fenómeno de la combinación química; pues las transformaciones moleculares hállanse muy distantes de la apariencia de una curva seguida ascendente con su máximo correspondiente, que va descendiendo mientras la energía se gasta, hasta llegar al punto de equilibrio determinado por la llegada al estado final con la formación del nuevo sistema. Caracteriza precisamente al fenómeno de la reacción química la discontinuidad, y por eso el impulso primero de energía externa precisa ser renovado de tiempo en tiempo, y lo es en realidad o por fuerza comunicada, o por la energía liberada al irse combinando sucesivamente los elementos moleculares o por los catalizadores de las reacciones, que casi todas las precisan. Puede afirmarse, como cosa general, que las reacciones químicas se producen por impul-

siones o saltos. Ninguna es rigurosamente continua, aun las calificadas de instantáneas, y su mecanismo mejor depende de estas energías impulsivas, que en la misma reacción experimentan cambios, que del estado inicial, hasta cierto punto inerte, de la masa molecular.

Una representación bastante expresiva del mecanismo de las reacciones es el perfil de una escalera, cuyos peldaños corresponderían a sus fases, y entre ciertos límites su altura mediría el tiempo invertido en cada una de las intermedias, y, por tanto, la velocidad de la reacción; su suma sería igual a la energía invertida en el conjunto de los estados intermedios. Cuanto más bajos fuesen los peldaños, más cerca estarían unos de otros estos estados y mayor resultaría la velocidad de la reacción, y se concibe que, sin llegar nunca a confundirse y formar una rampa seguida y uniforme, puedan hallarse sumamente cerca, dando la apariencia de la continuidad. Tal sería, por ejemplo, el caso de la detonación de las materias explosivas de todo género. Esta discontinuidad implica la intervención de sucesivas cantidades, siempre finitas, de energía.

Jamás podremos admitir, en un sentido absoluto, la inercia de la molécula química; es inerte en un sentido relativo, y en cuanto a la ineptitud de realizar, tan sólo por sí misma y sin el concurso de energías externas, ningún género de cambios o transformaciones de orden químico. En tal punto séanme permitidas algunas observaciones. Generalizando el concepto, hemos de admitir en las moléculas químicas cierta vida limitada, lo cual implica ya la idea de cambio finito y de continua transformación, y examinando con toda amplitud los cambios de estado moleculares, es preciso conceder que la vida media en cada uno de ellos

depende de causas exteriores; pero, a lo que se me alcanza, dentro de ciertos límites, tan apartados como se quiera; pues hay que considerar, particularmente en los estados críticos, que la transformación química puede ser ocasionada mediante causas internas, lo cual parece significar que la molécula se desintegra continuamente. Es bien sabido que hace ya tiempo—más por intuición que por estudio profundo de los hechos—había considerado Gustavo Le Bon que la emanación espontánea es una propiedad general; el propio Einstein admitía ya en 1917 la intervención de algo semejante a la radiactividad en los fenómenos químicos, idea cuyos desenvolvimientos son parte muy principal en la hipótesis de Perrin, quien afirma que la vida media de las moléculas en estado crítico no es sólo dependiente de las circunstancias externas a ellas, sino más bien, casi exclusivamente diríamos, de los conflictos internos.

Viene ahora de molde el considerar algo que es inherente a la existencia de la molécula misma, representante de su propia cohesión y que gobierna las modificaciones de su estructura, es a saber: los enlaces de los átomos y de todos los grupos atómicos que la integran, constituyendo su característica funcional. Estos enlaces, que por sus posiciones relativas explican, por ejemplo, las mudanzas de propiedades al pasar de la forma cetónica a la forma enólica y viceversa, todas las tautomerías o emigraciones moleculares, las isomerías, en particular las llamadas de posición, y multitud de fenómenos de carácter interno, que implican el paso por estados críticos de actividad molecular, tienen un valor energético determinable, mídense en unidades térmicas y es menester tenerlo en cuenta en el balance de las transformaciones químicas.

Ligado a la vida molecular general y a la vida media en los estados críticos, los solos propicios para el cambio, hállese el valor de los enlaces, tanto más estables cuanto son más sencillos, lo cual explica también la inestabilidad de ciertos estados finales, cuando se producen precisamente mediante el paso de un enlace sencillo, representante de la forma inicial, a otro de mayor complicación, obtenido cuando la transformación es terminada. La Química orgánica ofrece numerosos ejemplos del fenómeno, y no se olvide que cuando se trata de formas isoméricas de cualesquiera cuerpos, hay siempre una calificada de más estable y es de continuo la que presenta enlaces de la mayor sencillez. Se recordará también cómo las moléculas de mayor complejidad estructural son las dotadas de menor estabilidad y las que resisten menos las influencias de los agentes externos. Buen ejemplo de ello es la destrucción total del fúlgido trifenílico del químico Stobbe, por la sola acción directa de la luz.

Ya en las conferencias que acerca de la Química Física de los complejos minerales explicó en la Universidad de Madrid el profesor de la Sorbona Mr. Jorge Urbain, aparece una idea de lo que llamó *contención química*, definiéndola como una resistencia interna, en cuya virtud las moléculas no pueden pasar espontáneamente de un estado inestable a otro más estable o al definitivo, y con excelentes razonamientos y buena copia de hechos, apoyó su doctrina acerca de la permanencia de los sistemas inestables. Según ella, la gran mayoría de las combinaciones orgánicas y, en particular, las materias explosivas, hállanse en estado de contención química, son a modo de resortes comprimidos y sólo sujetos por débil freno, separable por cualquier artificio, de suerte que se desenvuelven prontamente hasta desarrollarse todos, dando el máximo de

energía y llegando al estado final, si algún obstáculo no los detiene en su camino. Conforme se advierte al punto, la concentración química y el estado crítico molecular tienen bastantes semejanzas y sirven para interpretar las mismas cosas.

Muy a las claras se ve, desde el principio, que el mecanismo de la reacción química general nada tiene de simple y dista mucho de concretarse al tránsito de un estado inicial a otro final, mediante un gasto positivo o una absorción de energía—que al cabo gasto es también—que mide en total el fenómeno, sean los que quieran los estados intermedios. En tales términos quedaría reducido a la medida y al efecto de una diferencia de potencial. Podrá significar esto acaso el hecho global, por decirlo así; pero no su mecanismo, bastante más complejo dado su propio carácter de discontinuidad, y de que sus condiciones están determinadas, no por un gasto de energía que mediría su intensidad y por un factor de velocidad, sino por una sucesión de *quanta* de energía sucesivamente invertidos en los estados críticos moleculares intermedios. Pero aun antes de considerar esto que pudiéramos llamar la dinámica del cambio químico, se precisa considerar las influencias externas que condicionan la estabilidad de un sistema en el estado inicial, determinadas sobre todo por la naturaleza del medio en el que se ha de realizar el cambio parcial o total del primitivo sistema. La principal de ellas es la temperatura, causa muy esencial del cambio.

A los comienzos de la exposición de su teoría del mecanismo de la reacción química, cuídase de advertir Job cómo es indispensable saber la probabilidad de la transformación que se estudia. Redúcese, en último análisis y del modo más general, a pasar de un estado a otro, a un cambio semejante a los cambios de estado físico, por lo menos tocante a la aparien-

cia. Si podemos conocer la diferencia de potencial entre los estados final e inicial, conoceremos o tendremos un buen elemento para conocer la probabilidad de la dicha transformación; mas esto no es suficiente y tiene que intervenir el factor tiempo. De modo que es preciso averiguar o saber cuánto invierte el cambio en llevarse a cabo, suponiéndolo total y generador de una combinación estable. Tal probabilidad resulta entonces función de la velocidad de transformación y, conforme dice el autor mencionado, y en una primera aproximación, independiente de los potenciales; por donde, añade, es de un interés primordial el conocimiento y medida de las velocidades de reacción.

No se parte de moléculas ideales, colocadas en medios que también lo sean, sino de moléculas reales, o mejor de sistemas moleculares, en medios homogéneos, experimentando la influencia de éstos, prefiriendo los líquidos, en cuyo caso es menester tener en cuenta la concentración y sus cambios mientras la reacción se produce, e inherente a ella el grado de disociación electrolítica, los iones originados, su velocidad y su dirección. De todas suertes, la reacción tiene una condición esencialísima, que es el contacto molecular, y dos primordiales, una de orden físico y otra de orden puramente químico. A lo cual añadiré que existen numerosas transformaciones, cuyo resultado final no es propiamente lo que ordinariamente llamamos un cambio químico, traduciéndose por varios de orden físico, así como otras sólo posibles mediante la intervención directa de poderosos agentes físicos; las últimas son del orden aditivo y determinan la formación de polímeros, y tal categoría comprende las pirogenadas, interviniendo la presión, origen de tantos carburos de hidrógeno.

Bien será indicar que en la primera categoría entran todas

las reacciones moleculares internas y las que originan pura adición de moléculas iguales o diferentes. Todas significan cambios de estructura, motivados por el de los enlaces o el de las posiciones de los grupos atómicos que las integran, exteriorizados por variaciones de propiedades físicas, como el poder rotatorio, el índice de refracción, cuando no el color; en resumen: por cuanto es característico de las numerosas y diversas clases de isomería. Casi siempre va unido a la variante, cualitativa o cuantitativa, de las constantes físicas, otra variante química reaccionante, que depende asimismo de los cambios moleculares internos. Debe tenerse en cuenta cómo la reacción química no sólo significa transformación puramente molecular, que también lo es de la forma interna, y que el paso de un sistema a otro implica el de una estructura a otra, la generación de nuevos enlaces o el cambio de posición de los existentes en el estado inicial, y ello representa valores energéticos muy de considerar al estudiar todos los factores del dinamismo de las reacciones químicas.

Otro género de influencias lo representan la coexistencia de los productos formados con los componentes del sistema inicial, como sucede en la esterificación. Su acción mutua, aparte de otras causas, la limita, conforme es sabido, e influye, por lo tanto, en la velocidad de la transformación. Otras veces, cuando no son eliminados ciertos productos que se generan a la vez del considerado principal, pueden éstos reaccionar y ser causa, a partir de determinadas concentraciones, de que se inicie y lleve a término otra nueva reacción, precisamente inversa de la primitiva. Asimismo sucede que la presencia de variadas materias, suerte de catalizadores negativos, impidan y detengan las acciones químicas, de lo cual son buen ejemplo los fenóles, particularmente, cuyas propiedades. en el

sentido de impedir la oxidación de moléculas de otra manera muy oxidables, son ahora estudiadas al pormenor por el profesor Moureu y sus discípulos, habiéndose llegado a importantísimos resultados.

* * *

CONSIDÉRASE indispensable el contacto para la reacción química, y hemos de pensar que toda molécula colocada en el medio que se quiera, rodeada de otras con las cuales debe reaccionar, hállese sometida a incesantes choques, cuyo número ha de relacionarse con la concentración. Pero, al respecto de la acción química, estos choques no son todos eficaces; si lo fueran, toda la masa molecular actuaría al mismo tiempo, de una vez, y las reacciones resultarían instantáneas, por de contado. Sólo en la superficie prodúcense estos choques, y no todos resultan eficaces. Conforme a la hipótesis en que me ocupo, hay una primera reacción elemental que dura un tiempo cortísimo, inaccesible a nuestras actuales medidas y que afecta ya a determinado número de moléculas; pero, a pesar de ello, han de contarse muchos choques moleculares ineficaces y relativamente poco útiles, lo cual puede explicar, en cierto sentido, la lentitud de las reacciones orgánicas. En otras, no rápidas, pueden influir causas distintas de estos choques; el número de los eficaces, en un tiempo determinado y en una fase del fenómeno, mide realmente la frecuencia, y de ella se infiere la velocidad de la reacción.

Para Job es menester distinguir, en la reacción química, dos cosas principales. Una de ellas refiérese a su conjunto y otra a cada elemento de la misma, es decir, a la que se realiza entre dos moléculas próximas. También debe considerarse la

frecuencia de los choques moleculares y la fracción útil de su número; al producto de estos dos factores será proporcional la velocidad en un tiempo determinado. Marcan precisamente las dos cualidades esenciales de la reacción, o sea su aspecto físico y su característica esencialmente química. Calculada la frecuencia de los choques moleculares, al cabo función de las concentraciones, se concibe que sea factible llegar a determinar, por medio de expresiones integrales, diversas curvas que representen tipos de combinaciones químicas a los cuales serían asimilables las sucesivamente estudiadas, lo que permitiría saber si una reacción cualquiera habría menester del conflicto de dos o tres moléculas, o si las moléculas aisladas son transformables sin necesidad de choques. El estudio de semejantes problemas está apenas desflorado todavía; pero, según dice el mismo Job, ya puede afirmarse que una reacción química, sencilla al parecer, es en realidad un conjunto de reacciones sucesivas.

De aquí se deduce que su mecanismo, debido siempre a una energía externa al sistema reaccionante, consiste en una suerte de desplazamiento cuya finalidad es la transformación del estado molecular primitivo, que pudiéramos denominar inerte. La molécula adquiere una forma movible, caracterizada por un estado crítico, y entonces es capaz de transformarse *un punto*; mas para proseguir las reacciones, deben sucederse los impulsos, los *quanta*, en intervalos marcados por la velocidad de la reacción en cada uno de los estados intermedios. Al propio tiempo cambian las estructuras, y ello sirve precisamente para indicar la movilidad molecular, que es comunicable a otras moléculas, llevándolas, a su vez, al estado crítico de reacción, constituida al cabo por una serie de estados intermedios, no siempre aislables ni medibles, cuya inte-

gración representa el conjunto de la transformación química. Todos los estudios referentes a la cinética molecular sirven de apoyo a semejante doctrina.

Quien busque sanciones experimentales de esta hipótesis, las encontrará, a lo menos en parte, en un trabajo del propio Job relativo al mecanismo de la oxidación de los compuestos cerosos. En realidad, lo que sucede es una suerte de desdoblamiento de una de las dos valencias de la molécula de oxígeno, que la torna activa y capaz de producir un peróxido intermedio, que cede sólo una parte del oxígeno recibido, reteniendo la otra; es el estado intermedio aquí bien definido, y las consecuencias del estudio llevan a afirmar al autor, luego de haber estudiado la catálisis oxidante, con la influencia que en ella tiene la forma movable, que, tratándose de reacciones lentas, los choques moleculares eficaces no se deben a las moléculas comunes, ya que tal privilegio está reservado para aquellas que un trabajo ha convertido en moléculas movibles.

Forman éstas los verdaderos elementos útiles para la reacción, que comienza en realidad por el desdoblamiento de su valencia, es decir, por una modificación estructural, que representa trabajo, del que es consiguiente una disminución de la energía interna; realizado este primer cambio, y en lo que pudiéramos denominar segunda fase del mecanismo, llegada ya la forma movable, que es la llamada a reaccionar, la energía recibe nuevo incremento y se eleva su nivel, mediante sucesivos impulsos, hasta un límite, el cual pasado, cae de nuevo sucesivamente, hasta lograr el equilibrio estable representado por el estado final del sistema y su total transformación; de modo que se puede admitir, con Perrin, según lo hace Job, que no se puede pasar de una forma estable a otra que

también lo sea si aquélla no absorbe primero una cantidad finita de energía. Se comprende bien, a la vista de lo expuesto, cómo la nueva concepción tiende a abarcar el conjunto de todas las reacciones químicas posibles, reduciéndolas a un número de tipos o modelos, y sobre todo previéndolas mediante la previsión de los estados críticos. Por ahora, sin embargo, la hipótesis tiene más que otra cosa el carácter de anticipación, siquiera sus fundamentos se apoyen en doctrinas bien establecidas y admitidas, que han transformado nuestra manera de considerar los fenómenos químicos y el mecanismo de las transformaciones moleculares.

Resulta al cabo que lo más fundamental de la hipótesis es la definición y propiedades del estado crítico, considerado en cada una de sus fases sucesivas. Cada forma estable hállese caracterizada por un determinado nivel energético, y conforme a lo antes expresado, para llegar desde un estado inicial a otro final, ambos estables, se ha menester que el dicho nivel ascienda y sea superior al de los dos estados, para luego descender hasta el segundo nivel estable, y es de notar que alcanzado el superior por una molécula cualquiera, adquiere la facultad de bajar hasta el nivel crítico sin que en ello intervenga ninguna energía externa del sistema. Síguese de aquí que las absorciones sucesivas de energía llevan aparejada una cierta relajación de los enlaces atómicos, nunca definitivos, por muy sólida que se considere su apariencia. A este propósito considera Job el problema general de la reacción química de esta manera: deben inquirirse las estructuras comunes a los estados inicial y final, valorar en energía el mayor nivel crítico alcanzado, en altura, y la menor que haya sido determinada indicará el mejor camino para llegar de uno a otro estado. En suma, el problema se concreta, en su aspecto de

mayor generalidad, a estudiar los enlaces atómicos y apreciar en energía sus valores.

Gracias a las nociones adquiridas podemos llevar más lejos la doctrina, si tenemos en cuenta otros dos elementos esenciales de toda transformación química, a saber: la concentración y la temperatura. Es bien sabido que al pasar desde un sistema inicial a otro calificado de final, por diversos estados intermedios, la concentración del primero disminuye a medida que la del segundo se enriquece de moléculas nuevas; pero entre la concentración en el estado inicial y la correspondiente a un instante dado y a un estado intermedio, puede establecerse un cierto equilibrio condicionado por la temperatura. Su variación es determinable por ecuaciones conocidas y se llega hasta una fórmula que expresa la relación mediante la cual se ligan la constante de la velocidad de una reacción y la temperatura, sólo por cálculo termodinámico. Y aquí se introducen, en realidad, dos nociones nuevas: la del complemento crítico de energía y la de la sensibilidad específica, que tanto prometen en sus desenvolvimientos.

Se debe al genio de Arrhenius una ley, cuyos fundamentos experimentales halló en la rápida aceleración de la hidrólisis de la glucosa, que ahora generalizada sirve para explicar cómo varía la velocidad de la reacción en función de la temperatura; pero aparte de esto, que fué su objeto primordial, se aprovecha al pretender conocer el valor del complemento crítico. Llámase así a la proporción de energía que se precisa añadir para alcanzar el estado crítico molecular, que está naturalmente enlazado con la temperatura a la cual prodúcese la reacción, independiente de la del medio. Para el tantas veces citado Job, cuya clara exposición me es de gran provecho, la ley de Arrhenius permite llegar a esta bien demostrada con-

clusión, ya antes indicada: una molécula es susceptible de salir por sí misma de un estado crítico, sin necesidad de energía externa que a ello necesariamente le obligue. Además, puede suponerse que su probabilidad de transformación es independiente de la temperatura del medio; pero añade Job que la fórmula de Arrhenius, expresión de su ley, obliga a admitir, en la Química, cierta noción nueva y muy atrevida, según la cual toda molécula es susceptible de transformarse, mediante sus actividades internas tan sólo y sin ningún género de intervenciones externas. Idea es ésta que cuenta con el apoyo de Einstein y fué objeto de muy atinados estudios de Perrin.

Este mismo profesor llega hasta determinar el nivel crítico alcanzado en una reacción, conociendo la constante de velocidad y su variación con la temperatura, o sea su aceleración térmica. Para lograrlo cumplidamente, establece la noción de sensibilidad específica, que es sólo un coeficiente puramente químico y su valor depende del tiempo invertido por cada molécula en absorber la cantidad de energía suficiente para alcanzar el estado crítico. El estudio del asunto, aplicado de preferencia a las reacciones bimoleculares, en el cual se tienen en cuenta las concentraciones y como una consecuencia las probabilidades de la reacción, lleva a esta suerte de principio: las sensibilidades se multiplican y los complementos críticos se suman, que permite, a lo menos entre ciertos límites, aspirar con excelentes fundamentos a la medida de las sensibilidades.

Tienen estas doctrinas, aparte de su gran atractivo, comunicado por la misma generalidad que revisten y por el ilimitado campo que han abierto tanto a las disquisiciones teóricas como a las investigaciones experimentales, de cuyo apo-

yo y comprobación se hallan aquéllas necesitadas, un vasto terreno de aplicación inmediata y sobremanera importante. Se trata de la catálisis y de las tan extendidas reacciones catalíticas. Se prescinde, de momento, de los llamados catalizadores bioquímicos, para tratar de los puramente químicos. En general, y extendiendo mucho el concepto, podríamos admitir que todas las reacciones químicas, o a lo menos la mayoría de ellas, necesitan ser catalizadas, es decir, que en ellas es preciso algo, externo al sistema reaccionante inicial, destinado a continuar la transformación comenzada acelerándola, a retardarla o a impedirla como en el caso de los antioxidantes de Moureu. Actúa el catalizador, no como antes se pensaba, por su sola acción de presencia, sino mediante la producción de estados o combinaciones intermedias inestables, y su estado de división física, a la par de otras condiciones, influyen en la intensidad de su propiedad aceleradora. Comparando sus acciones a las de los fermentos, con propiedad se han llamado fermentos metálicos a los catalizadores de esta naturaleza.

Hay que notar que las acciones de ciertos catalizadores, que pudieran calificarse de indirectos, se extienden a suprimir obstáculos y causas de retardo en las reacciones, eliminando materias que son obligado producto de ellas, en cuya categoría han de colocarse aquellos deshidratantes agregados a un sistema reaccionante, cuya transformación ha de producir agua, pudiendo su presencia aminorar notablemente la velocidad de la reacción, hasta anularla, o llegar a determinado límite a partir del cual produciríase la reacción inversa. Este es el caso de la esterificación. En la catálisis directa prodúcense de continuo compuestos intermedios inestables, de tal suerte que el catalizador entra en ellos de una manera temporal,

como acontece en las hidrogenaciones orgánicas de Sabatier; pero otras veces actúa de manera distinta, en cuanto cambia parcialmente al servir de vehículo a alguna de las materias reaccionantes, y este cambio puede ser momentáneo o permanente.

Una catálisis no es propiamente una sola reacción, conforme no lo es en realidad ninguna otra, sino un verdadero en-cadenamiento de reacciones, de las que sólo las extremas son las más perceptibles y distintas; pero la existencia de las intermedias la propia catálisis puede revelarla. Representan un conjunto de acciones relacionadas y distintas por sus respectivas velocidades, y de ellas la más rápida es la inicial, destinada a ser continuada por el catalizador; su acción hállase unida a la disminución del valor del complemento crítico y, por lo tanto, el de la aceleración térmica. Lo que acontece es que, por virtud de la propia reacción secundaria, de la que son producto las combinaciones intermediarias inestables, el catalizador es un activador capaz de producir formas moleculares críticas y con facultad de absorber el complemento de energía interna que les es necesario para la transformación.

Iniciada esta teoría del mecanismo de las reacciones químicas, algunas de cuyas partes tienen ya sus comprobaciones experimentales, se trata, por de pronto, de buscarles otro linaje de apoyos positivos. Ahora mismo, apenas formulada la hipótesis de la radiación, que viene a ser como su complemento, aparece la debatida doctrina química de la fluorescencia, y en el próximo pasado mes de agosto publica Guntz las medidas de la energía correspondientes a la fosforescencia del sulfuro de cinc. Tampoco es de larga data la Conferencia de Daniel Berthelot, explicada en el Colegio de Francia, de París, publicada en el mes de marzo del presente año, acerca de

este sugestivo asunto: *Aspecto químico de la teoría de los quanta y la termodinámica de las reacciones fotoquímicas*. Bastante anteriores son los trabajos de Trautz, que llegan hasta 1918, y los de Duclaux de 1914, a los que siguen los de Lewis de 1918 o los tan singulares de Perrin, iniciados ya en 1913 con su libro *Los átomos*, y muy por menudo expuestos y generalizados en su renombrada Memoria de 1919, para sólo citar lo principal. Aparte de tales publicaciones, hay que recordar las amplias discusiones habidas en 1921 en la *Faraday Society*, las no menos importantes de la Sociedad de Química Física de París en 1922, y las del mismo año en el Consejo de Química Solvay, de Bruselas, ni tampoco las críticas de Lindemann, Langevin y Job.

Vienen muy a propósito, para el estudio de la doctrina establecida acerca del mecanismo de la reacción química, los copiosos fenómenos descubiertos tocante a las acciones químicas de la luz y las doctrinas que para explicarlos hay ya establecidas. Más propiamente deben referirse a las de las radiaciones, lo mismo aquellas transformaciones puramente químicas descubiertas y durante tantos años estudiadas por Ciamician, que las fotólisis y fotosíntesis, objeto de las investigaciones de Daniel Berthelot y de Gaudechon, ocasionadas por las radiaciones ultravioleta, que culminan en la formación sintética del aldehído fórmico, de cuya condensación molecular proviene la glucosa, los famosos estudios fotoquímicos de Henry y las atrevidas hipótesis de Perrin.

JUNTO con las influencias térmicas y mecánicas, aunque por otros caminos, se ha inquirido la acción de la luz sobre las combinaciones químicas, procurando, a la vez, determinar sus calidades y procurar medir y apreciar su valor. Como primer resultado, luego de buscar y precisar las analogías entre los variados fenómenos investigados, debe mencionarse la clasificación de las acciones fotoquímicas, por la que se observa cómo no hay una sola de las conocidas en Química que no pueda ser provocada y llevada a término mediante las radiaciones; al punto que, en cierta medida, hasta resulta especificable la acción de cada una de ellas. Tal generalidad, que requiere ser completada por un sistema de medidas nada sencillas, conduce a establecer una Química de las radiaciones, conforme la hay de la electricidad, del calor o de la presión, de la que parece ya una consecuencia, bien justificada al presente, lo que expresaba en 1913 Perrin, cuando decía que era preciso investigar el mecanismo esencial de toda reacción química en las acciones de la luz sobre los átomos, idea que desde aquella data ha ido abriéndose camino, en particular desde que Trautz emitió la hipótesis de que las transformaciones químicas corrientes pudieran ser producidas por las radiaciones infrarrojas, que en cierto modo coincide con aquel otro bien fundado supuesto de Duclaux, atribuyéndolas a absorciones de *quanta*.

Ya sabemos de antaño cómo la estabilidad de las combinaciones hállese condicionada por la temperatura. Cuando ésta se eleva hasta el límite debido, sobreviene la disociación, total o parcial, según los casos, y se concibe la de todos los cuerpos a temperaturas elevadísimas, resolviéndose en sus elementos, que serían entonces activísimos y hallaríanse dotados de insospechada movilidad; las moléculas torparíanse crí-

ticas y no tendrían necesidad de complementos críticos ni de choques eficaces; pero, sin embargo, no podrían en manera alguna combinarse. En cambio, un gran descenso de temperatura las llevaría al punto a un estado de pura inercia y de absoluta incapacidad para hacerlo: en el cero absoluto no puede haber transformaciones espontáneas y todas las moléculas son perfecta y completamente estables. De manera es que el descenso de temperatura significa la tendencia a cero de la velocidad de todas las reacciones químicas.

Lejos de ser novedad lo apuntado, resulta cosa que ya tiempo bien establecida, y hasta hubo intentos primero de lograr prácticamente la disociación, apelando a concentrar en corto espacio, y valiéndose de un enorme espejo parabólico brillantemente pulimentado, los rayos del Sol, y luego, de reducir a una completa inercia la actividad molecular, merced a un enfriamiento tan considerable, que si no era el cero absoluto, se la acercaba mucho. En ambos casos se había de producir cierto estado molecular, tal que permitiera realizar todo linaje de síntesis y uniones moleculares a voluntad del experimentador. Recuérdense dos geniales memorias que hace bastantes años publicó Raoul Pictet, acerca de estos dos importantes asuntos. En la actualidad, conforme a las ideas de Perrin, estas moléculas indefinidamente estables, sin cambios ni variaciones, son a modo de un régimen de movimientos electrónicos, sin ninguna especie de radiación que significaría disminución progresiva de la energía interna, cuya invariabilidad condiciona la existencia de la dicha molécula estable, que no sería tal si algo perdiese de lo que es la razón de su propia existencia. La emisión de energía significa pérdida de estabilidad, o sea paso de un estado inactivo a otro estado activo y de suyo modificable.

Aportan un dato, en mi sentir de gran valor, las investigaciones realizadas por muchos experimentadores al respecto de las reacciones fotoquímicas, y es que cuantas se conocen en la Química pueden ser llevadas a término y antes provocadas por las radiaciones, cualquiera que sea la clase a que pertenezcan, hasta las efectuadas en el seno mismo de la molécula, que implican sólo un cambio de estructura motivado por el de los enlaces atómicos. Vale citar al caso la clásica polimerización del antraceno, la preferencia en la formación de determinados isómeros que hace otorgar a la luz cierta facultad electiva y también el cambio de la forma cristalina de un hidrato del sulfato de níquel, debida a sus influencias directas. Comparando las acciones de la radiación con las de otros agentes de transformaciones químicas, no se hallan diferencias en cuanto al efecto general y a su mecanismo, y sólo podrá haberlas respecto de la velocidad de la reacción misma, y de ello son ejemplo los principios generados en los vegetales mediante fotosíntesis que pudiéramos calificar de espontáneas.

Lícito es, por lo tanto, admitir que las radiaciones pueden, al igual de los choques, y actuando sobre las moléculas, llevarlas al estado crítico de energía interna máxima, de la que caen para llegar a otro estado mediante pérdida de esta energía, y si no hubiese choques, tanto en el fenómeno directo como en el inverso posible, la energía perdida aparecería en forma de luz; más concretamente podemos decir que si una molécula que se transforma, nada pierde en el cambio de su propia substancia, sólo y exclusivamente puede ceder en forma de luz energía al medio que la rodea, suponiendo que esta molécula se hallase colocada en el vacío, lejos de las paredes de la vasija que la contiene, y en absoluto libre de toda

especie de choques. Lo propio que tratándose de ellos, también en el caso de las radiaciones, las hay ineficaces o perdidas, y de las útiles se deduce la frecuencia tan íntimamente ligada a la velocidad de la transformación. Pero no todas las moléculas pueden considerarse radiantes, conforme no todas pueden considerarse moléculas críticas y aptas para reaccionar, y es menester fijarse en esta diferencia, que Perrin marca con toda claridad.

Basta considerar lo antedicho para entender cómo una molécula puesta en las condiciones de no experimentar choques ni otras acciones de energías exteriores a ella, más o menos tarde, liberando energía, ha de pasar de uno a otro estado espontáneamente en apariencia. Lo que acontece es que absorbe luz, cambia de estructura, vibra en ella y emite energía luminosa hasta que alcanza un estado estable, aparte de que, mediante resonancia, ella misma es capaz de absorber la propia energía que había emitido. Con gran propiedad, dice Job que una molécula colocada en las condiciones establecidas antes constituye un verdadero vibrador. Según esta idea, una determinada luz puede proporcionar el complemento de energía necesaria para una determinada transformación molecular, y otra luz antagónica podrá producir el fenómeno inverso. A tal propósito citaré el caso de la espléndida fosforescencia verde de un sulfuro de cinc, provocada por la luz del día y extinguida en sólo una décima de segundo por otra luz roja.

Muy importantes son dos ideas emitidas por Perrin tocante a la llamada hipótesis de la radiación. En realidad deben considerarse dos suertes de moléculas; unas en estado crítico, estacionario y no radiante, serían en rigor las moléculas verdaderas. Pueden adquirir configuraciones estables radiantes,

transitorias y como de paso llegar a estados moleculares inferiores y no radiantes; entonces no constituyen verdaderas moléculas. Esta probabilidad del paso espontáneo del estado estable a uno de los estados de energía inferior, escribe Perrin, tiene un valor definido y, de consiguiente, una molécula crítica posee una vida media definida. Y añade: «la caída espontánea hacia uno de tales estados se produciría aun en el vacío y en el cero absoluto; por lo tanto, un fenómeno análogo o acaso identico a la radiactividad sería una fase necesaria de toda reacción química», a cuya idea he aludido antes, invocando las propias opiniones que ha expresado Einstein. Añádase a esta concepción la demostrada equivalencia de los choques o encuentros moleculares y las radiaciones, y el cómo éstas pueden reemplazarlos, y nos encontraremos en la plenitud de la doctrina radioquímica, aquí sólo esbozada en sus líneas más principales.

Cuenta con el apoyo de la ley de Planck en primer término. La de Arrhenius había demostrado cómo, dada la frecuencia crítica, la velocidad de una reacción aumenta con la temperatura y en cuáles términos. Ahora hay que relacionar otros términos, como el equilibrio alcanzado cuando se llega a la igualdad de las velocidades inversas, y la relación de las concentraciones; aplicando conocidas ecuaciones de Van T'Hoff y de Marcelin, se llega a la fórmula de Planck. Éste ha sido uno de los trabajos más exquisitos de Perrin al desarrollar su teoría, y de ello se deduce algo muy fundamental para la Química Matemática de lo porvenir. En realidad, lo que se pretende es llegar a establecer una ley general, ya aplicable a la hora presente en variados casos, en cuya virtud el cálculo y la experimentación demuestren que la radiación es indispensable en el fenómeno de la transformación quí-

mica, de cualesquiera orden y forma, y que a ella débese, y que rige de la propia manera su mecanismo.

No de modo tan general y absoluto, pero sí en principio, ha de admitirse la atractiva hipótesis de Perrin, tan rica de promesas y, a lo que parece, aplicable en no pocos casos. Fáltale, ciertamente, la sanción y apoyo de los hechos; pero ha abierto dilatados campos a las investigaciones fotoquímicas, generalizando, por de contado, la llamada radioquímica. Presenta la nada pequeña ventaja de no contradecir las ideas atomísticas y hallarse de acuerdo con lo que de ellas tiene más valor, que es la representación de los hechos, y en nada contradice ni se opone a las actuales teorías electrónicas de la valencia. Su mayor excelencia actual consiste en haber traído a los dominios de la Química ciertos conceptos que radicaban sólo en la Mecánica Estadística, aprovechando, por ejemplo, con sumo acierto, lo establecido por Marcelin en 1914, hábilmente combinado con la ley y la fórmula de Arrhenius, para llegar a mayores precisiones en el concepto y en el mismo cálculo de la velocidad de las reacciones, que es acaso el más fundamental de los términos que abarca su mecanismo. Todavía cabe citar la manera de introducir en la Química la noción fundamental de los *quanta*, que tan fecunda y beneficiosa ha de ser en todos sentidos. Una hipótesis que tanto ha conseguido, merece en verdad ser considerada y tenida en cuenta.

Debe establecerse cuál sea la característica de los *quanta* respecto de la doctrina del mecanismo de la reacción química. Hay, en realidad, una Termodinámica química, o acaso sería más propio decir que, en su más amplio sentido, la Dinámica Química constituye un capítulo de aquella ciencia. Aplícanse con sumo acierto sus principios, y con ello se han conseguido

resultados admirables, tanto en el terreno de las doctrinas como en el de las aplicaciones más fecundas. Pero si bien es cierto que ha representado y representa, por las medidas especialmente, un progreso que ha cambiado todos los aspectos de la Química, en lo que atañe al mecanismo de las transformaciones y a su misma índole ha penetrado todavía poco; sus fórmulas resultan acaso, en estos particulares, demasiado generales y transcendentales. En la Química, los *quanta* deben constituir el artificio e instrumento más apropiado para penetrar seguros en lo interior de las moléculas y asistir a sus cambios y transformaciones, apreciando en números y valorando las energías empleadas sucesivamente en ellas y disponiendo de ellas según su calidad y cantidad para realizar los cambios conforme a nuestra voluntad, luego que el mismo artificio nos los haya hecho prever y determinar su probabilidad.

Ocorre, como consecuencia de las doctrinas de Perrin y de la teoría radioquímica, que toda molécula sometida a una radiación es transformable en otra molécula crítica de energía superior; pero la frecuencia es la misma para los dos estados y semejante fijeza no depende de la suerte que le haya cabido a la materia transformada, de suerte que, según dice Perrin, tal frecuencia es igual, numéricamente, con un factor casi constante, al exceso de energía del segundo estado respecto del primero, y agrega que, cuando una luz de frecuencia determinada traslada una molécula desde un estado estacionario a otro de la misma especie, pero más estable, su energía interna aumenta de un determinado *quanta*. Y acaba de esta suerte: «si una molécula pasa espontáneamente de un estado estacionario a otro también estacionario y más estable, emite una luz pura cuya frecuencia es el cociente de la energía per-

dida, por la constante universal que se considera». De esta suerte entra la doctrina de los *quanta* en los dominios de la Química.

En toda hipótesis hay siempre un elemento ideal y otro utilitario, y esta característica no falta, en manera alguna, en la que trata de explicar el mecanismo de las reacciones químicas partiendo de su discontinuidad y de lo imprescindible de los estados críticos activos. Lo ideal de ella reside en su propia aspiración de darse cuenta, medir y prever, determinando su probabilidad, las innúmeras transformaciones moleculares; lo utilitario está en su aplicación para explicar ciertos fenómenos naturales y calcular el valor de las energías que pudieron haberlos producido. Andando el tiempo, ambas tendencias se unen y lo tenido por germen de aplicaciones prácticas fructifica convirtiéndolas en utilísimas realidades, aparte de que, ya formulada concretamente la teoría, sin que en ella falte nunca la idea generadora y el hecho que la compruebe, es por sí misma la más halagüeña y atractiva realidad. Cuando aparece, casi aislada, desprovista de apoyos experimentales y del cortejo de las hipótesis complementarias, no a todos place ni contenta y apenas otórgasele vitalidad. Llegado su desarrollo, poco tardan en aparecer hechos y aplicaciones. Por de pronto, las doctrinas radioquímicas han abierto amplísimo camino a la investigación, cambiando por de contado y ensanchando el horizonte de la actual fotoquímica y trayendo a la Ciencia nuevas ideas, conceptos quizá de momento atrevidos, e interpretaciones muy en consonancia con lo recibido y admitido por verdadero.

Pretender en este bosquejo abarcar todo el conjunto de la energética de las reacciones químicas y presentarlo enteramente completo y definido, no ha sido nunca mi intento,

limitado sólo a reflejar el momento actual de su vasto contenido, tan rico en promesas y tan rico asimismo en realidades. Si no he logrado mi propósito, al menos en parte, que la grandeza y la transcendencia de la doctrina que he tratado de exponer, suplan la insuficiencia de su intérprete.

HE DICHO.