

REVISTA DE LA SOCIEDAD  
**QUIMICA**

DE MEXICO



	Pág.
<i>Editorial</i> .....	1
<i>Biografía del Prof. Dr. Kasimir Fajans</i> .....	3
<i>Teoría cuanticular del enlace químico, por KASIMIR FAJANS</i> .....	7

Enero - Febrero 1963

REVISTA DE QUIMICA DE MEXICO  
LA SOCIEDAD (Rev. Soc. quim. MEX.)

PUBLICACION BIMESTRAL DE LA SOCIEDAD QUIMICA DE MEXICO  
CIPRES 176 - MEXICO 4, D. F. T. F. L. 4746-46 APARTADO POSTAL 18875

*Director*

José IGNACIO BOLÍVAR

*Consejo de Redacción*

ACOSTA, ANDRÉS, México.	DITTRICH, SIMÓN, Uruguay.	MASSIEU HELGUERA, GUILLERMO, México.
AGUILERA, NICOLÁS, México.	DJERASSI, CARL., E. U. A.	MÉNDEZ, OSCAR L., Puerto Rico.
ALCALDE, MONCRUT, ARTURO, Perú.	DOMÍNGUEZ, XORGE A., México.	MOSQUEDA SUÁREZ, ALEJANDRO, Venezuela.
ALVAREZ, SALVADOR, México.	DURIEZ MARIUS, Francia.	MUÑOZ MENA, EUGENIO, México.
APPEL, HERBERT, Chile.	ESTRADA OCAMPO, HUMBERTO, México.	OCHOA SEVERO, Nueva York.
ARIAS, LUIS, México.	FIERRO, EFRÉN, México.	OJEDA, ALEJANDRO, México.
BAYONA, ARMANDO, México.	GARCÍA-GALIANO, ENRIQUE, México.	ORIA HORCASITAS, JORGE, México.
BEHRENS, HAROLD, Chile.	GAYARRÓN, FEDERICO, México.	ORNELAS C., MANUEL, México.
BERNAL ALFONSO, México.	GLEMSER, O., Alemania.	OROZCO, HUMBERTO, México.
BOLÍVAR CÁNDIDO, México.	GURMENDI R., GONZALO, Perú.	PALMA G., FEDERICO, México.
BRAU, HERMINIO, Puerto Rico.	GUZMÁN BARRÓN, ALBERTO, Perú.	PAZOS, JOSÉ MARÍA, Argentina.
BRENNER, RODOLFO, Argentina	GRAU, CARLOS A., Argentina.	PERELLÓ P., JUAN, Chile.
BUCAY, BENITO, México.	HANH, FEDERICO L., México.	PHILLIPS M., OLIVERIO, Colombia.
BUDOWSKI, ISAAC, Venezuela.	HENRY, R., Francia.	PRADO JOSÉ LORENZO, Venezuela.
BÜTTENKLEPPER, ALFREDO, México.	HERRÁN, JOSÉ F., México.	RAMÍREZ TORRES, OSVALDO, Puerto Rico.
CABRERA MUÑOZ, RAÚL, Chile.	HIDALGO, GUILLERMO, México.	RANGEL, ENRIQUE, México.
CAPURRO, S., LUIS, F., Chile.	HIDALGO, MA. DEL CONSUELO, México.	RASCIO, VICENTE J. D., Argentina.
CÁRCAMO M., VÍCTOR, Perú.	HLESCAS, RAFAEL, México.	RÍO-ESTRADA, CARLOS, DEL, México.
CARDONA SALVADOR, México.	JAFFÉ WERNER G., Venezuela.	RIVAS, ALBERTO, México.
CARNEVALE BONINO, ROSA C. D'ALESSIO DE, Argentina.	KELLER, JAIME, México.	ROMO ARMERÍA, JESÚS, México.
CARRIQUIRIBORDE, PEDRO, J., Argentina.	LANDRY, A. S., Lima, Perú.	RONGO, JORGE J., Argentina.
CASANUEVA, GUILLERMO, México.	LARTIGUE, JUAN, México.	ROSENBAUM, MARCOS, México.
CASAS-CAMPILO, CARLOS, México.	LEYTON DE GROVETTO, GRACIELA, Chile.	SÁNCHEZ-MARROQUÍN, ALFREDO, México.
CHAMPETIER, GEORGES, Francia.	LOMBERA, MANUEL, México.	SÁNCHEZ R., LUIS, México.
CHARLOT, GASTON, Francia.	LONGO, RAFAEL E., Argentina.	SANDOVAL, ARMANDO M., México.
CORTINA GUILLERMO, México.	LÓPEZ MELLADO, GUILLERMO, México.	SOBERÓN GUILLERMO, México.
CRAVIOTO BARRERA, RENÉ, México.	LUBERTINO, JOSÉ, Argentina.	STEGER, HANNS-ALBERT, Alemania.
CURET, JUAN DANIEL, Puerto Rico.	LLORENTE, ENRIQUE, México.	TIRADO A., ADALBERTO, México.
DAL BORGIO SCH., JOSÉ, Chile.	MACIEL, DIONISIO, México.	URENCIO, FAUSTO, México.
DÁVALOS GUILLERMO, México.	MADRAZO, MANUEL, México.	VALENZUELA, ALEJANDRO, México.
DEULOFEU, VENANCIO, Argentina.	MANCERA OCTAVIO, México.	VALENZUELA HERRERA, MARIA, Chile.
DÍAZ CADAVIEGO RIGOBERTO, Venezuela.	MARTÍNEZ, JORGE NOÉ, México.	VILLAR, GERMÁN E., Uruguay.
DIEZ DE URDANIVIA, IGNACIO, México.	MATEO, ELICIO DE, México.	VILLELA, GILBERTO, G., Bisail.
	MATEOS, HÉCTOR, México.	ZUKERMAN, MOISÉS, México.

*Consejo Patrocinador*

Instituto Nacional de la Investigación Científica

*Consejo Administrativo*

GUILLERMO CORTINA  
MANUEL MADRAZO  
JOSÉ ERDOS

*Editor*

José SOLÍS GARCÍA

AUTORIZADO COMO CORRESPONDENCIA DE 2ª CLASE EN LA ADMINISTRACIÓN DE CORREOS Nº 1 DE MÉXICO, D. F., EL 12 DE DICIEMBRE DE 1959

Impreso en EDITORIAL MUÑOZ, S. A., Privada Dr. Márquez 81, México 7, D. F.

## **Editorial**

*El profesor KASIMIR FAJANS, ha cumplido en 1962, setenta y cinco años y la Sociedad Química de México quiere con la publicación de su importante trabajo, sobre la Teoría cuantitativa del enlace químico, rendirle un pequeño homenaje, por la incansable labor realizada por él en todo lo que va del siglo.*

*Su obra ha sido inmensa, baste para ello leer con detenimiento la nota biográfica y las anotaciones bibliográficas que a continuación publicamos.*

*Sin embargo, hemos de referirnos en especial al trabajo que hoy tenemos el honor de publicar, el cual es el resultado de numerosísimos estudios realizados durante largos años, sobre la naturaleza del enlace químico.*

*Esta obra refleja bien claramente la profundidad de sus apreciaciones y la amplitud de sus conocimientos en este campo, de vital importancia para la comprensión de la naturaleza de las reacciones químicas.*

*Su teoría rompe, en numerosos casos, viejos patrones y a veces ataca por su base, conceptos que pueden considerarse básicos para nosotros, como ocurre con toda idea original. Tiene además el mérito de la simplicidad.*

*Estemos o no de acuerdo con los conceptos de FAJANS, habremos de reconocer que su trabajo es de una profundidad y de una solidez extraordinarias, debido probablemente a sus enormes conocimientos sobre las bases de nuestra química.*

*La Sociedad Química de México agradece profundamente la distinción que recibió de parte del Prof. FAJANS, al obtener nuestra Revista la primacía de la publicación en América de su obra completa sobre la Teoría Cuantitativa del enlace químico y hace votos por que la extraordinaria vitalidad y claridad mental que a los 75 años tiene el Prof. FAJANS, se mantengan por muchos años más para honra de nuestra profesión.*

*Queremos también agradecer muy especialmente al Dr. HÉCTOR CALZADO, discípulo del Prof. FAJANS, el interés demostrado en la publicación del presente trabajo, el cual fue traducido en su totalidad por él, habiendo también efectuado una minuciosísima corrección del mismo.*



PROF. KASIMIR FAJANS,  
autor del presente artículo.

## **Biografía del Prof. Dr. Kasimir Fajans**

K. FAJANS nació en Varsovia en 1887. Sus padres fueron HERMAN FAJANS y WANDA WOLBERG. Después de sus estudios en Leipzig y finalmente en Heidelberg se graduó de Dr. Phil. nat. A continuación efectuó trabajos en Zürich (1909-1910) y Manchester (1910-1911). De 1911 a 1917 fue asistente y desde 1913 simultáneamente Docente Privado para físico-química en la Escuela Tecnológica de Altos Estudios de Karlsruhe. De 1917 a 1935 fue profesor de Físicoquímica en la Universidad de Munich, desde 1932 fungió como director del recién construido Instituto de Físicoquímica. Desde 1936 hasta su jubilación en el año de 1957 fue profesor de Química en la Universidad de Michigan en Ann Arbor, Michigan, E. U. A. El abundante y variado trabajo científico del Prof. FAJANS representa una imagen de la atomística y de su penetración en la físicoquímica en este medio siglo. Sus primeros laureles los ganó en el campo de la radioactividad. Así aparece en muchos libros de texto que a él y SODDY se debe el planteamiento de la ley de *remoción de lugar* de la descomposición radioactiva.

En 1913 descubrió en colaboración con O. GÖHRING el elemento 91 en el  $UX_2$ , que denominaron Brevium. Cuando en 1918 HAHN y MEITNER encontraron el isótopo de más larga vida, el Protoactinio, se asignó este último nombre para el elemento 91. Los éxitos adicionales se extendieron a la regla de precipitación de los elementos radioactivos, isótopos estables del plomo y diferencias en las propiedades de los isótopos. La relación planteada en 1913, para los isótopos naturales radioactivos, entre la duración de la vida y la masa, ha resultado también válida desde 1948 para los radioisótopos más numerosos producidos sintéticamente.

El libro de FAJANS "Radioactividad y el desarrollo moderno de la enseñanza de los elementos químicos", entre 1919 y 1922 tuvo 4 ediciones alemanas, 4 rusas y una inglesa. El doble título "Elementos radioactivos e isótopos. Fuerzas químicas y propiedades ópticas de las sustancias" que apareció en 1931, y que comprende las conferencias sustentadas en la Universidad de Cornell, refleja el hecho de que desde 1919 FAJANS se ha dedicado al problema de las fuerzas químicas.

Sobre este último tema se encuentra hasta hoy en actividad y logró un cambio profundo en la interpretación de la naturaleza del enlace químico que ha regido durante muchas décadas. El sistema resultante lo abarca FAJANS con el nombre de Teoría cuantitativa del enlace químico o la Estructura electrónica de las moléculas. Un breve resumen de la cual apareció en 1959 en la revista suiza *Chimia*.

Una exposición un poco más amplia apareció en 1961 con el mismo título en una monografía polaca, y un libro mucho más completo se está preparando en inglés.

En 1919 se dedicó FAJANS a los campos de aplicación de la atomística en la química. Sus investigaciones trataron el comportamiento de los iones en la molécula, en los cristales, en las soluciones y en las capas de adsorción.

También se ha ocupado FAJANS ampliamente y con éxito de los enlaces químicos, no polares, especialmente entre los átomos de carbono.

Son muy variadas las investigaciones de FAJANS sobre la atomística y la energética de la hidratación de los iones que en 1919 trajo como consecuencia la introducción del concepto "calor de hidratación de los iones gaseosos". Sus aplicaciones comprenden la solubilidad de sales sencillas, los volúmenes molares y la absorción de la luz.

A este marco pertenecen también los trabajos que surgieron en su Instituto sobre los puntos de congelación de soluciones salinas, sobre los calores de solución y calores de disolución, en los que se tocaron también preguntas sobre la teoría de las fuerzas interiónicas según DEBYE y HÜCKEL. Sus trabajos han incitado a sus numerosos colaboradores nacionales y extranjeros, a mejoras de métodos y a medidas de precisión.

También las interpretaciones de FAJANS sobre la adsorción de iones en superficies de cristales heteropolares lo llevaron al descubrimiento importante de los indicadores de adsorción para las valoraciones de precipitación.

Al lado de estas ramas de la investigación, incompletamente citadas, se ha dedicado FAJANS al fomento de la enseñanza de la físicoquímica. Basado en su experiencia en las prácticas de físicoquímica publicó junto con J. WÜST su libro de

prácticas que se ha traducido al inglés y al ruso.

Cada uno de sus colaboradores ha sabido apreciar sus notables dotes de maestro académico, especialmente cuando se ha tratado de largas discusiones para preparar y pulir el texto de un manuscrito.

#### DATOS BIOGRÁFICOS

Nombre: KASIMIR FAJANS.

Puesto actual, con licencia: Profesor de Química Jubilado.

Dirección oficial: Chemistry Department, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan, E. U. A.

Fecha y lugar de nacimiento: 27 de mayo de 1887, Varsovia, Polonia.

Educación: Secundaria y Preparatoria en Varsovia hasta 1904. Universidad de Leipzig hasta 1907, y Heidelberg hasta su graduación como Dr. Phil. Nat. en 1909. Trabajo de investigación en Zürich 1909-10, y en la Universidad de Manchester, 1910-11.

Puestos ocupados:

a) Escuela Tecnológica de Altos Estudios de Karlsruhe: 1911-17, Asistente; 1913-17, Docente privado para Físicoquímica, en la misma escuela. 1917-35, Universidad de Munich: 1917-25, Profesor suplente; 1925-35, Profesor; 1932-35, Director del Instituto de Físicoquímica; 1936-57, Profesor de Química, Universidad de Michigan en Ann Arbor, Michigan, E. U. A.

b) Conferenciante Baker en Química en la Universidad de Cornell, Ithaca, N. Y. en 1930. Conferenciante Foster en la Universidad de Buffalo, en 1939. Dirigió el Seminario de Graduados en la Shell Development Company, en Enebyville, California, en 1953. Sustentó conferencias en Austria, Bélgica, Canadá, Dinamarca, Inglaterra, Alemania, Holanda, Noruega, Polonia, Rusia, España, Suiza, E. U. A. Colaborador científico con la Glass Science Research Foundation, de 1944 a 1947; Consultor científico con la Owens-Illinois Glass Company, en Toledo, Ohio, de 1948 a 1955.

Sociedades científicas a las que pertenece:

a) Miembro: Bunsengesellschaft (desde 1920, Consejo 1929-32); Faraday Soc. (1929); Am. Chem. Soc. (1937, Exc. Committee Div. Physical and Inorganic Chemistry, de 1942 a 1944, Consejo, 1944, Chairman Univ. of Michigan Section 1947); Sigma Xi (1937); Am. Physical Soc. (1941, fellow 1950). Am. Assoc. Adv. Sci. (1941); Am. Crystallogr. As-

sociation (1950); Soc. Freedom in Science (1945); Academias de Ciencia de Leningrado (1925), Munich (1927), Cracovia (1929); Polish Inst. Arts and Sciences in America (1942); Consejo de la Deutsche Chem. Gesellsch. (1921-22).

b) Miembro honorario: Sociedad Química de Karlsruhe (desde 1925); Sociedad de Doctores de Madrid (1928); Sociedad Española de Física y Química (1928); Royal Institution of Great Britain (1931); Phi Lambda Upsilon (1937); Societas Physico-Medica Erlangensis (1954); Sociedad Química Polaca (1959); Sociedad Química de México (1962).

Premios: Premio Victor Meyer, Heidelberg, 1909; Medalla de la Universidad de Lieja, 1948; establecimiento en 1956 del "Premio Kasimir Fajans en Química" para el trabajo de doctorado más importante en la Universidad de Michigan.

#### Libros científicos

Radiaktivität und neueste Entwicklung der Lehre von den Chemischen Element, 1919; 4o edición, 1922; revisada en 1930. Traducido al inglés y al ruso.

Physikalisch-chemisches Praktikum, con J. Wüstr, 1929; 2ª edición, 1935. Traducido al inglés y al ruso.

Radioelements and Isotopes. Chemical Forces and Optical Properties of Substances, 1931.

Teoría Cuántica del Enlace Químico (en polaco) 1961.

#### Colaboración en libros y revistas

Adsorptionsindikatoren für Fällungstitionen, 1935; 2ª ed., en 1937 (traducida al inglés); 3ª edición en 1951; 4ª edición en 1956.

Refractometry, con N. BAUER, 1945; 2ª edición, 1949; 3ª edición en 1960, en Physical Methods of Organic Chemistry.

Numerosos artículos en revistas de química, física y cristalografía.

#### Trabajos editados

Tomo XII/1.—"Elektrochemie" en el Handbuch der Experimentalphysik, 1932; Tomo XII/2, con E. SCHWARTZ, 1933.

Coeditor de la Zeitsch. für Kristallographie, 1924-1939.

En el consejo editorial de la Zeitschr. für Elektrochemie, 1932-33.

Editor asociado del Journal Physical & Colloid Chemistry, 1948-49.

PRINCIPALES RESULTADOS DE LAS INVESTIGACIONES DE  
KASIMIR FAJANS Y SUS COLABORADORES

Separación catalítica de isómeros ópticos, 1908-1910.

Descubrimiento de la ramificación de las series del radio, 1911.

Cambio del carácter electroquímico en las transformaciones  $\alpha$  y  $\beta$ , 1913.

Formulación de la ley del desplazamiento radioactivo y combinación de varios elementos radioactivos en una pléyade, ocupando un lugar en el sistema periódico, 1913.

Descubrimiento del elemento 91 ( $UX_2$ , Brevium), 1913; después del descubrimiento (1918) por HAHN y MEITNER de un isótopo más estable, se usa el nombre de Protactinio para el elemento 91.

Relación entre la masa atómica y la vida media de los isótopos, 1913.

Regla de precipitación de los elementos radioactivos, 1913, ampliada y vuelta a formular en 1931 como la regla de precipitación y adsorción de FAJANS-PANETH-HAHN.

Trabajo sobre los isótopos estables del plomo, 1914-18.

Teoría de las diferencias en las propiedades de los isótopos, 1915.

Establecimiento del concepto de calor de hidratación de los iones gaseosos, 1919.

Establecimiento del orden de la magnitud del calor de sublimación del carbono y de las energías de enlace; demostración de que el doble enlace es más fuerte que el enlace sencillo, 1920-22.

Consideración de las fuerzas entre átomos remotos, en el diamante y en los hidrocarburos isómeros, 1921.

Punto de fusión del grafito, 1924-26.

Desviaciones sistemáticas de la adición de los volúmenes molares y de las distancias internucleares de los halogenuros alcalinos, 1920.

Cálculo de las fuerzas repelentes entre iones de modelo cúbico, 1920 y 1954.

Dependencia de la solubilidad de sales fácilmente solubles y el calor relativo de hidratación de sus iones, 1921.

La misma dependencia mostrada para el calor de solución y para los coeficientes de ósmosis, 1930.

Dependencia de la adsorción de los iones de los halogenuros de plata, del signo de la carga de la superficie, 1921.

Transferencia de un electrón del  $Br^-$  al  $Ag^+$  como proceso primario de la fotografía, 1922.

Dependencia de la sensibilidad fotoquímica de

los halogenuros de plata, de la carga de la superficie, 1922.

Influencia de los iones adsorbidos sobre la absorción de la luz, 1927-29.

Deformación de las capas electrónicas y su influencia sobre las propiedades de las sustancias; examinada inicialmente en 1923, ha sido estudiada hasta en la actualidad en diversas direcciones.

Indicadores de adsorción para análisis volumétrico, descubierta en 1923 como una aplicación de la adsorción de iones y de las deformaciones electrónicas. La teoría del método ha sido clarificada principalmente por investigaciones experimentales de sus colaboradores entre 1924 y 1943. Un artículo que resume estos trabajos en 1956 cita unas 200 colaboradores en su mayoría de otros autores que usaron innumerables colorantes para la determinación de varios iones.

"Investigaciones refractométricas", comprenden 55 trabajos teóricos y experimentales entre 1924 y 1942. Sus resultados están siendo ampliados y aplicados, hasta en la actualidad, especialmente a problemas del enlace químico y estructura electrónica de sustancias inorgánicas y orgánicas.

Estudio sobre los isótopos radioactivos producidos artificialmente de 5 elementos, 1940-41.

Teoría del enlace químico, desde 1919. Desde un principio se consideran las fuerzas eléctricas, además o en sustitución de los enlaces de la valencia clásica formal. Explicación de los fenómenos de deformación con énfasis sobre el tipo de catión del gas noble o no-noble, desde 1923. Distinción entre la deformación continua (polarización) y el cambio discontinuo de cuantificación, 1924. Al considerar la refracción molar de un compuesto orgánico como el  $CCl_4$ , sólo se considera el octeto ( $Cl^-$ ) del elemento más negativo en el campo del otro ( $C^+$ ), 1926. La consideración de la energía también ha mostrado que el elemento más positivo no puede "completar" su octeto compartiendo electrones, 1942. Esto condujo a las consistentes formulaciones cuantitativas.

Teoría cuantitativa de la estructura electrónica de las moléculas y de los cristales (desde 1942) contempla la distinción entre el enlace típicamente iónico ( $Na^+Cl^-$ ) y el covalente [ $H^+e_2H^+$ ].

Estas estructuras múltiples se considera, 1949 y 1953, que se originan por la aplicación de principios inadecuados para la formulación de las moléculas o de iones moleculares involucrados. Por ejemplo, tratando de asignar un octeto completo a cada uno de los átomos enlazados, uno con frecuencia llega a una simetría incorrecta. O el uso de los enlaces clásicos de valencia y de cargas en

exceso en la misma fórmula es incompatible con la verdadera naturaleza de estos conceptos. La falla de la estructura de KEKULÉ del benzol se debe a la aplicación de dobles enlaces que no corresponden a su comportamiento.

Los conceptos "enlace ideal iónico", 1925 y "grado de polaridad" 1928 explican el hecho de que algunas sales, generalmente formuladas como  $M^+X^-$ , se desvían del comportamiento esperado para los iones rígidos. Las desviaciones fueron reconocidas, 1923, como debidas a la polarización mutua de los iones.

Considerando primeramente sólo la de los aniones, se pensó que el CsF sería el compuesto más polar, pero fue sustituido por el NaF cuando, en 1925, también se tomó en consideración la polarización de los cationes. La relación de los momentos dipolo, observado/ideal, se denominó, en 1928, grado de polaridad y se encontró que es 0.17 en el HCl. Usando datos recientes de precisión para las distancias internucleares y para los momentos dipolo en las moléculas de halogenuros alcalinos, se mostró en 1957 que es posible un tratamiento semicuantitativo del grado de polaridad, sobre la base de la polarización de sus iones.

Mientras que los resultados arriba mencionados tienen inferencias teóricas más o menos generales, sólo se citarán algunos ejemplos de su aplicación a tipos escogidos de sustancias y del trabajo experimental desarrollado por los colaboradores en conexión con estos puntos de vista.

En las soluciones electrolíticas una gran cantidad de medidas exactas hasta considerables diluciones se efectuaron sobre el calor de solución y de dilución por E. LANGE y colaboradores; sobre los puntos de congelación por G. KARAGUNIS y colaboradores; sobre los índices de refracción y la densidad, especialmente por W. GEFFKEN; y sobre la absorción de la luz por H. FROMHERZ y colaboradores. Se hizo una separación de las refracciones molares aparentes y de los volúmenes molares de los electrolitos fuertes en los valores de los iones individuales.

Las medidas interferométricas de la dispersión de vapores culminó en la determinación por A. BRAUN y P. HOELEMANN de la refracción molecular del yodo atómico a unos 1000°.

La investigación refractométrica de las sustancias orgánicas condujo al descubrimiento con BETH COOK de la alteración de los incrementos del  $CH_2$  en algunas series homólogas.

Con un aparato para medidas precisas de las constantes dieléctricas de los gases, H. HABGOOD encontró un momento dipolo de 0.13 DEBYE para el isobutano y el isopentano.

Las medidas de J. D. CURET han mostrado que la susceptibilidad paramagnética del  $\gamma$ -NiS alcanza sólo al 3% del de  $eNi^{2+}$ .

W. B. HILLIG encontró que los sistemas del Ta-H y del Ti-H tienen conductividad eléctrica protónica



Comunicaciones originales

**Teoría cuanticular  
del enlace  
químico**

Kasimir Fajans

Universidad de Michigan, Ann Arbor  
(Michigan) E. U. A.

*El presente artículo corresponde en parte a conferencias sustentadas en abril de 1958 en las Universidades de Basilea, Friburgo y Zurich, y en mayo de 1958 ante las secciones de la Sociedad Química Polaca en Cracovia, Lódz, Posnia, Varsovia y Wroclaw.*

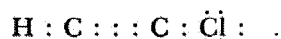
RESUMEN

A.—La teoría cuanticular basa la representación de la estructura electrónica de las sustancias, en principios físicos que permiten la correlación de datos precisos experimentales y que, sin embargo, son lo suficientemente sencillos para la enseñanza elemental. En la bibliografía química actual se usan, para un fin similar, los siguientes conceptos.

Para los compuestos típicos del carbono:

1.—Los enlaces de valencia (E. V.) sencillos, dobles y triples p.ej.:  $H - C \equiv C - Cl$ . La idea principal es la saturación mutua de un número definido de fuerzas que emergen de los átomos neutros.

2.—Los grupos de electrones completamente estables, principalmente octetes (O.) que resultan, en cada elemento, de compartir pares de electrones (P.) entre átomos vecinos, formando cada par un enlace sencillo covalente, p. ej.:



Para compuestos típicos salinos:

3.—La atracción electrostática entre iones rígi-

dos con cargas opuestas, de preferencia del tipo de estructura de gas noble, estable.

B.—El acceso acostumbrado encuentra varias dificultades, que actualmente se reflejan en la aplicación a un número creciente de sustancias de formas "mesómeras" múltiples o de formas de "resonancia". Se muestra en el presente artículo que las razones principales que conducen a esta complejidad, son:

a) En contra del postulado mencionado en 2, los electrones compartidos no pueden completar configuraciones estables de electrones para cada uno de dos átomos enlazados.

b) Es incompatible usar para iones moleculares, al mismo tiempo, enlaces clásicos, que se supone que indican una saturación, y cargas eléctricas que se pueden cernir en forma más o menos efectiva, pero no saturar.

c) Las propiedades de innumerables sustancias no corresponden a los conceptos 1-3, pero podría pensarse que sean intermedias entre las propiedades esperadas para dos o más estructuras hipotéticas compatibles con 1-3.

C.—Las fórmulas cuantificadas se basan en los dos siguientes principios generales:

I.—Los electrones dentro de las moléculas y de los cristales se pueden subdividir, como en los átomos, en grupos (cuántulas) cuantizados con respecto a núcleos o corazones definidos. Las cuántulas pueden consistir de varios números de electrones y estar cuantizadas con respecto a varios números de núcleos o corazones.

II.—El abatimiento de la energía potencial que acompaña a todos los tipos de enlace químico se debe casi en su totalidad a fuerzas electrostáticas de atracción y repulsión que obran dentro y entre las cuántulas y sus respectivos corazones, con una pequeña contribución de fuerzas magnéticas, que es insignificante.

D.—La relación entre los conceptos 1-3 y los principios I y II, es como sigue:

El par electrónico compartido constituye de acuerdo con 1 y 2 el enlace covalente,  $A : B$ . Según I y II, este tipo de enlace se expresa en forma adecuada por  $A^+e^-_2 B^+$ ; la cuántula  $e^-_2$ , cuantizada con respecto a los dos corazones  $A^+$  y  $B^+$ , representa precisamente uno de los varios tipos de cuantización. Algunos otros tipos de cuantización se encuentran bajo E,  $\alpha$ - $\delta$ . Cuando  $B^+ = A^+$  el enlace es no polar, es decir, el grado de polaridad,  $p$ , es igual a cero.

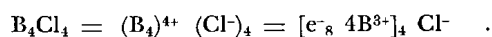
En el caso de la ligadura  $A^+B^-$ , hay dos cuántulas, cada una cuantizada con respecto a un solo núcleo, ya sea el de A o el de B. Despreciando la polarizabilidad electrónica de  $A^+$  y  $B^-$ , se tiene el enlace iónico ideal de iones rígidos con  $p = 1$ .

Las sustancias con grado de polaridad entre 0 y 1 se representan de acuerdo con c) como híbridos de carácter fraccionario covalente e iónico. Por otra parte, la teoría cuanticular asigna una cuantización singular a cada especie de molécula. Aquí se deben los diferentes valores de  $p$ , como se ha verificado durante largo tiempo, a los siguientes fenómenos físicos: en el caso de cuantización iónica, a la polarización mutua continua (deformación) de los iones  $A^+$  y  $B^-$ ; en el caso de la cuantización  $A^+ e^-_2 B^+$ , a un continuo traslado de la carga de  $e^-_2$  hacia el campo más potente de los centros  $A^+$  o  $B^+$ .

E.—Entre las numerosas clases de cuántulas moleculares, diferentes a  $e^-_2$ , y sus corazones correspondientes, son:

$\alpha$ ) Una cuántula de ocho electrones, un corazón  $X^m$  con  $m$  entre 4 y 7, además de uno o varios  $H^+$ , por ejemplo:  $H_3N = (3H^+, N^{5+}) e^-_8$ .

$\beta$ ) Una cuántula de ocho electrones, los corazones  $B^{3+}$  en



$\gamma$ ) Cuántulas de diez electrones, dos de los centros  $C^{4+}$ ,  $N^{5+}$  ó  $O^{6+}$ , p. ej.:  $C_2^{2-} = C^{4+} (10e^-) C^{4+}$  ó  $CO = C^{4+} (10e^-) O^{6+}$ .

$\delta$ ) Cuántula de seis electrones, propia del carácter aromático, cuantizado con respecto a cinco, seis o siete corazones  $C^{4+}$  en un anillo homocíclico, p. ej.:  $C_6H_6 = e^-_6 [C^{4+} e^-_2]_6, 6H^-$ .

F.—La teoría cuanticular basa la interpretación de los datos modernos, precisos, en configuraciones electrónicas adecuadamente seleccionadas y en las acciones reciprocas entre los corazones y los electrones, sin usar incrementos adicionales empíricos para los átomos, iones o enlaces. Por ejemplo, no llama la atención que en el cloroacetileno las distancias internucleares (en Å) para los enlaces clásicos,  $C-H$  ó  $C-Cl$  no sean iguales a los del clorometano, puesto que las clases de cuantización y las direcciones de polaridad involucradas, son diferentes:

$H^{+1.052} (CC)^{2-1.632} Cl^+$  y  $(H^{-1.11})_3 C^{4+1.782} Cl^-$ ,  
respectivamente.

## I.—INTRODUCCIÓN

En la bibliografía química actual se representa en diferentes formas la estructura de las moléculas y de los cristales. Diferentes investigadores prefieren distintas teorías para reproducir la estructura de un compuesto determinado. En muchos casos hasta la misma molécula se representa por el mismo autor por medio de dos o más fórmulas, porque ninguna fórmula individual, corresponde a la teoría que él eligió, y no puede mostrar satisfactoriamente las propiedades de las moléculas. Además, algunos autores consideran a tal molécula como "mesómera", es decir, como intermedia entre las fórmulas extremas escogidas, mientras que otros ven ahí un "híbrido de resonancia" en el que un "fenómeno" de mecánica ondulatoria es responsable de la no-adición de las propiedades (1).

Según la opinión del autor, esta situación compleja es el resultado de las debilidades de dos puntos de vista que aún se usan mucho en la actualidad: la teoría de los enlaces clásicos de valencia (T.E.V. = Teoría de los enlaces de valencia) y la teoría de pares de electrones compartidos, que participan en la formación de enlaces y de octetes completos (T.P.O. = Teoría de pares de octetes). En el presente artículo se trata de mostrar, que se pueden evitar muchas dificultades en la representación del enlace químico si se recalcan los dos puntos siguientes: 1.—Los grupos

de electrones cuantizados que existen en las moléculas y en los cristales. 2.—Las fuerzas eléctricas que actúan dentro de estos grupos, así como entre ellos y los núcleos con carga positiva. Para este punto de vista se utiliza el término teoría cuantitativa (T. C.) (2).

Por medio de unos ejemplos característicos se aclararán las bases de estos tres\* métodos de re-

se muestran en forma simplificada en la Tabla I., columna E. V.

2.—*Los electrones compartidos ligan a corazones positivos y no a átomos neutros.*

En la columna P. O. de la Tabla I se emplean los símbolos más usuales: los puntos para los elec-

TABLA I.—REPRESENTACIÓN DEL ETANO, ETILENO Y ACETILENO POR ENLACES DE VALENCIA (E. V.), PARES DE ELECTRONES Y CORAZONES (P.) ASÍ COMO CUANTÍCULAS (C).

Fórmula	E. V.	P. O.	P.	C.
$C_2H_6$	$(H-)_3C-C(-H)_3$	$(H:)_3C:C(:H)_3$	$[H \overset{+}{\underset{-}{e}}]_3 C \overset{+}{\underset{-}{e}}_2 C [ \overset{+}{\underset{-}{e}}_2 H ]_3$	$(\bar{H})_3 \overset{4+}{\underset{-}{e}}_2 C \overset{4+}{\underset{-}{e}}_2 C (\bar{H})_3$
$C_2H_4$	$(H-)_2C=C(-H)_2$	$(H:)_2C::C(:H)_2$	$[H \overset{+}{\underset{-}{e}}]_2 C \overset{4+}{\underset{-}{e}}_4 C [ \overset{+}{\underset{-}{e}}_2 H ]_2$	$(\bar{H})_2 \overset{4+}{\underset{-}{e}}_2 C \overset{4+}{\underset{-}{e}}_4 C (\bar{H})_2$
$C_2H_2$	$H-C\equiv C-H$	$H:C:::C:H$	$H \overset{+}{\underset{-}{e}}_2 C \overset{4+}{\underset{-}{e}}_6 C \overset{+}{\underset{-}{e}}_2 H$	$H \overset{4+}{\underset{-}{e}}_2 C \overset{4+}{\underset{-}{e}}_{10} C \overset{4+}{\underset{-}{e}}_2 H$

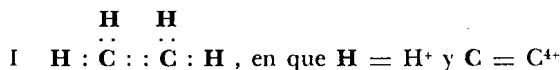
presentar el enlace químico y se probará la consistencia de sus aplicaciones. Para esto, es necesario diferenciar entre la hipótesis de que los enlaces químicos están condicionados a pares de electrones compartidos (T. P.), y el más específico (T. P. O.), que también incluye la terminación de la configuración del gas noble. Es bien sabido que existen muchas excepciones a la regla del octete. También se distingue estrictamente el enlace clásico de valencia, del enlace del par de electrones, porque se demuestra que es diferente el significado físico de estos dos conceptos.

## II.—BASES Y DIFICULTADES DE LA TEORÍA DEL ENLACE DE VALENCIA Y DE LA TEORÍA DEL PAR DE OCTETES.

### 1.—*Enlaces de valencia, sencillos y múltiples.*

Hacia 1860 las ideas principales de la T. E. V. se adaptaron a la composición estequiométrica del  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$  y  $C_2H_2$ . Según la T. E. V. los enlaces químicos consisten en la saturación recíproca de un número determinado de fuerzas, que emanan de un átomo neutro, en la dirección de su vecino más cercano en la molécula. Para que el número de estas fuerzas sea igual en el carbono del etano, etileno y acetileno, J. LOSCHMIDT (3) introdujo en 1861 el concepto de los dobles y triples enlaces entre los átomos de carbono. Las fórmulas que resultan para el  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$  y  $C_2H_2$ ,

trones negativos, y los símbolos normales C y H para los átomos neutros. Sin embargo como en las fórmulas P. O. están presentes, junto con los electrones especialmente enfatizados, corazones con carga positiva (kernels) en lugar de los átomos neutros, LEWIS en su primer trabajo (4) sobre este tema, representó los corazones por medio de letras gruesas. Por ejemplo para el etileno usó la fórmula I.



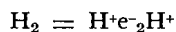
Desgraciadamente LEWIS en su libro (5) posterior representó todas las fórmulas como en la columna P. O. de la Tabla I y escribió (en la pág. 149): «En general podemos suponer que el estado de mínima energía es el estado de la máxima neutralización mutua de los campos magnéticos siempre que no intervengan fuerzas electrostáticas y posiblemente otros factores de aún menor importancia».

En contraposición a esto, la interacción magnética involucrada en el apareamiento de las rotaciones contrarias de los electrones de dos átomos de hidrógeno sólo contribuye con unas 2 cal. (véase (21), pág. 142) a la energía total de  $10^5$  cal. liberada en la formación de  $H_2$ . La disminución de la energía potencial se puede atribuir, en su mayor parte, a las fuerzas electrostáticas que actúan entre los dos núcleos y los dos electrones.

Por lo tanto, si el enlace clásico de valencia se sustituye con un par de electrones, es recomendable (2n, q) recalcar con claridad la naturaleza eléc-

\* El espacio disponible no permite incluir en la misma forma la teoría de las orbitales moleculares. Sólo se señalarán algunas ideas que la teoría cuantitativa tiene en común con esa teoría, o aquellas en que ambas teorías difieren. Véase también COULSON, C. A., Valence, Clarendon Press, Oxford, 1952 y HÜCKEL, E. (1).

trica de las fuerzas que ligan, y escribir por ejemplo:



3.—*Los electrones compartidos no pertenecen totalmente a cada uno de los corazones.*

Las fórmulas P. O. en la Tabla I se basan también en el postulado de que cuando C y H com-

parten electrones se vuelven isoelectrónicos con el Ne y el He. Se supone que esto se debe a la tendencia de los átomos a lograr configuraciones estables de gases nobles, como lo señalaron KOSSEL (6) y LEWIS (5).

de carbono. Bajo la columna E. V. de la Tabla II, se encuentran fórmulas de las moléculas neutras  $CO_2$  y  $CO_3H_2$ .

Estas fórmulas son correctas con respecto al número de valencias que se asigna a cada átomo. Sin embargo, la reactividad del  $CO_2$  señalada por el doble enlace tiene un carácter diferente a la del etileno. En efecto, en solución alcalina adiciona  $CO_2$ , o en la reacción con  $CaO$  sólido adiciona el ión con carga negativa  $O^{2-}$  formando el ión com-

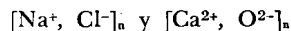
TABLA II.—DIFERENTES FORMULACIONES PARA EL BIÓXIDO DE CARBONO, ÁCIDO CARBÓNICO Y IÓN DE CARBONATO

Fórmula	E. V.*	P. O.	P.	C.
$CO_2$	$C(=O)_2$	$C(:\ddot{O})_2$	${}^{4+} C [e^-]_4 O_2$	${}^{4+} C (O)_2$
$CO_3H_2$	$O=C(-O-H)_2$	$\ddot{O}::C(:\ddot{O}:H)_2$	${}^{2+} O (e^-)_1 C [e^-]_4 O (e^-)_2 H_2$	${}^{2-} O C (OH)_2$
$CO_3^{2-}$	$O=C(O^-)_2$	$\ddot{O}::C(:\ddot{O}:)_2$	${}^{4+} C [e^-]_4 O_3$	${}^{4+} C (O)_3$

\* Las abreviaturas tienen el mismo significado que en la Tabla I.

pletamente extraños a las ideas fundamentales de la teoría clásica de la valencia. Por eso han sido generalmente abandonadas las fórmulas de enlaces de valencia, por ejemplo, para representar el cloruro de sodio cristalizado o el óxido de calcio, y su estructura se puede expresar adecuadamente por

plejo  $CO_3^{2-}$ . Las cargas eléctricas y los iones son completamente extraños a las ideas fundamentales de la teoría clásica de la valencia. Por eso han sido generalmente abandonadas las fórmulas de enlaces de valencia, por ejemplo, para representar el cloruro de sodio cristalizado o el óxido de calcio, y su estructura se puede expresar adecuadamente por



Este concepto no se puede considerar significativo, y no sorprende que también en otros aspectos conduzca a resultados que no satisfacen, como se mostrará en las secciones que siguen.

Para evitar los conceptos engañosos asociados con la T. P. O., en la columna P (pares) de la Tabla I, se dan fórmulas que recalcan, que los electrones compartidos enlazan corazones con carga positiva, y no átomos neutros. Con esto no debe suponerse que expresen el postulado de que estos electrones participan en la terminación de capas del tipo de gas noble.

4.—*Incompatibilidad de los enlaces de valencia con cargas positivas.*

El concepto del doble enlace se aplica también a otras combinaciones distintas a los dos átomos

Aquí nada tienen que ver con la "valencia" de los átomos neutros, el número de los vecinos más cercanos (seis para el  $NaCl$  y el  $CaO$ ). Las cargas de los iones no se saturan sino que son cribadas en forma más o menos efectiva. Lo mismo sucede con las fuerzas entre los iones, en la calcita  $[Ca^{2+}, CO_3^{2-}]_n$ .

Muchos autores utilizan las fórmulas que aparecen bajo la columna E. V. en la Tabla II, para la estructura interna del  $CO_3^{2-}$ . Como en la calcita cada oxígeno tiene como vecinos a dos  $Ca^{2+}$ , esta fórmula significa que por un lado del O está saturada una valencia por una valencia del carbono neutro, mientras que del otro lado del O, la segunda valencia del oxígeno aparece como carga negativa excedente, que está parcialmente cribada por dos  $Ca^{2+}$ . Esta imagen confusa es el resultado de mezclar dos principios incompatibles de enlace (2n), la saturación y el cribado. Por esto debería abandonarse el uso de los enlaces clásicos de valencia para expresar la estructura interna de iones complejos, por razones análogas a las que

condujeron a su abandono general para expresar las reacciones recíprocas externas.

### 5.—Simetría incorrecta y "mesomería".

Como la fórmula E. V. del ión de carbonato en la Tabla II, es en sí contradictoria (Capítulo II, 4), no es más sencillo pensar que la diferencia que aparece en ella entre el O con doble enlace y los dos O<sup>-</sup>, contradice la equivalencia de todos los tres oxígenos, que se ha demostrado experimentalmente. También muestra una simetría incorrecta para el CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> la fórmula mencionada para este ión en la columna P. O. de la misma

chas fórmulas, cada una con diferente posición de los enlaces O = C ó O::C (7), hablando de mesomería, estructura de resonancia o de imágenes de rayas, mesómeras. Como nosotros consideramos de poco sentido a cada una de estas fórmulas, independientemente del grado de su simetría, no se puede lograr ninguna mejoría con escribirlas varias veces.

### 6.—Deficiencia de electrones y polaridad incorrecta.

Alrededor de 1860 la T. E. V. se adaptó a los hidrocarburos más sencillos. Hasta sesenta años

TABLA III.—DIFERENTES FORMULACIONES DEL TRIFLUORURO DE BORO, ANIÓN DEL TETRAFLUORURO DE BORO Y DIBORANO

No.	Moléculas	E. V.*	P. O.	C.	Configuración Distancia (Å)**
		a	b	c	
II	BF <sub>3</sub>				plana B-F: 1,295
III	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	incompatible			tetraédrica B-F: 1,43
IV	B <sub>2</sub> H <sub>4</sub>				2 tetraedros irregulares <sup>a</sup> H-B: 1,19 <sup>b</sup> H-B: 1,33

\* Las abreviaturas tienen el mismo significado que en la Tabla I.

<sup>a</sup>H = Hidrógeno terminal; <sup>b</sup>H = Hidrógeno puente.

tabla, basada en la suposición de que los electrones compartidos completan los octetes de todos los O así como los del carbono. Las deficiencias de esta suposición (Capítulo II, 3) de la T. P. O., son responsables de la contradicción con la experiencia. En efecto, las fórmulas de la columna P (Tabla II), que están exentas de esta suposición, contienen tres enlaces equivalentes C<sup>4+</sup>e<sub>4</sub>O<sup>2+</sup> en el CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y dos de esos enlaces en el CO<sub>2</sub>. Sin embargo, debe afirmarse que en las fórmulas P de las Tablas I y II, sólo C<sup>4+</sup> muestra tipo de gas noble, mientras que este no es el caso para el H<sup>+</sup> en ambas tablas, y para el O<sup>2+</sup> en la Tabla II. Hasta llegar al Capítulo IV se mostrará cómo se llega a una representación uniforme basándose en la teoría cuantitativa. No obstante hay que mencionar, que también dentro del marco de la T. E. V. y de la T. P. O. se trata de darle la vuelta a la simetría incorrecta de las fórmulas del ión de carbonato representando este ión, por tres de di-

después apareció (8) que los principios de la teoría fallaban para el hidruro más sencillo del vecino más cercano del carbono en el sistema periódico, o sea para el B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Teniendo a mano la Tabla III se discutirán las dificultades con que tropieza la T. E. V. y también la T. P. O. en este compuesto, y en parte también en otros dos compuestos sencillos del boro.

La fórmula E.V. para el BF<sub>3</sub> muestra la trivalencia del boro. En la fórmula correspondiente P. O. IIb no está completo el octete parecido al neón, del átomo de boro. Esta falla de la regla del octete se designa como "deficiencia de electrones" de la molécula. Una fórmula de E. V. para el BF<sub>4</sub><sup>-</sup> no se puede hacer compatible con su exceso de carga (Capítulo II, 4). Sin embargo, se usa la fórmula B<sup>-</sup>(-F)<sub>4</sub> (7) en la que B aparece tetravalente o hasta pentavalente si el exceso de carga se considera equivalente a una valencia. El octete estable, que se pretende que posea el boro

en la fórmula P.O. IIIb, sólo es probable, por los motivos mencionados en el Capítulo II, 3. Además, en ambas fórmulas se atribuyen al boro el exceso de carga negativa del ión complejo (en la fórmula P. O. como carga "formal"), mientras que el flúor permanece neutro. Esto está en contradicción con la posición relativa de los dos elementos en el sistema periódico. Para el  $B_2H_6$  la posición de los corazones en estructura de puente (9), asegurada experimentalmente, está representada en forma esquemática, en las fórmulas IV a-c. De acuerdo con la T. E. V. las tres valencias del B en el  $BH_3$  deberían estar saturadas como en el  $BF_3$ . Con fundamento en la esperada formación de octete según la T. P. O., persiste la "deficiencia de electrones" del  $BF_3$ , también en el  $B_2H_6$ . Así permanece tan dudosa la naturaleza de enlace entre los dos  $BH_3$  en la fórmula IVb, como en la fórmula IVa.

Por lo tanto, no sorprende que ya para 1936 se habían hecho por lo menos 16 proposiciones basadas en la T. E. V. o en la T. P. O., para vencer estas dificultades (10). Después del establecimiento de la teoría de la resonancia se discutieron muchas otras posibilidades, sin que se haya encontrado una solución que se hubiere reconocido en lo general (7).

Ahora bien, si se evitan las imperfecciones de la T. E. V. y de la T. P. O., arriba discutidas, y si en consecuencia se toman en consideración la naturaleza eléctrica de las fuerzas de enlace y los fenómenos de polarización que estas producen, se podrán encontrar configuraciones electrónicas adecuadas para todos los compuestos arriba citados.

### III.—PRINCIPIOS DE LA TEORÍA CUANTICULAR

#### 1.—Cuantización.

La T. C. recalca, que en la acción eléctrica recíproca entre átomos, iones y moléculas, la repulsión entre núcleos es vencida por la atracción entre los electrones y los núcleos. El enlace en el cristal de NaCl se diferencia de aquélla en la molécula de hidrógeno, no polar, no en la naturaleza de las fuerzas sino por el tipo de cuantización de los electrones.

Se considera que tanto en el cristal de NaCl como también en su molécula vaporizada, el  $Na^{11+}$  y 10 electrones forman el ión  $(Na^{11+}) 1^2 2^8$  similar al neón, mientras que el  $Cl^{17+}$  y 18 electrones dan el ión  $(Cl^{17+}) 1^2 2^8 3^8$  con carga negativa y análogo al argón. Se dice que estos grupos de electrones están cuantizados con respecto a un solo núcleo y que ocupan orbitales atómicas. Sin embar-

go, en  $H_2 = H^+e_2H^+$  los átomos H han perdido su individualidad. Los dos electrones están cuantizados con respecto a los dos núcleos y ocupan orbitales moleculares (11). Esto no presupone que los electrones compartidos completen una capa similar al helio, para cada uno de los átomos. Al contrario, se compara la configuración electrónica de toda la molécula con un átomo de helio  $He = (He^{2+})I^2$ , cuya carga central doble se supone que se separa en dos cargas sencillas. Por lo tanto, el par electrónico en  $H_2$  representa una cuantícula molecular, mientras que la molécula  $Na^+Cl^-$  vaporizada, está constituida por dos cuantículas atómicas.

Se define una cuantícula (2q) como un grupo de electrones que está cuantizado con respecto al campo de núcleos o corazones determinados, y que para sí, o junto con los núcleos respectivos muestra un comportamiento (12) individual en cambios intra- o intermoleculares. Por lo tanto, la teoría cuanticular, de enlace químico, recalca especialmente las acciones recíprocas eléctricas de atracción y de repulsión, dentro y entre grupos electrónicos cuantizados y sus núcleos respectivos. También contribuyen las acciones recíprocas magnéticas a entender el comportamiento de las sustancias, aunque esta contribución a la energía de la ligadura, es muy pequeña.

#### 2.—Grado de polaridad.

Las fórmulas  $Na^+Cl^-$  para las moléculas y  $[Na^+, Cl^-]$ , para el cristal de cloruro de sodio representan, en primer término, las configuraciones cuanta y electrónicas. De éstos y de las propiedades de deformación o de polarización de ambos iones y de su colocación espacial se obtiene también el grado de polaridad de las ligaduras. El grado de polaridad  $p$  en la dirección  $X^+ \rightarrow Y^-$  se define por la ecuación (1), (2e):

$$p = \mu / (e.r). \quad (1)$$

En ella  $\mu$  significa el verdadero momento dipolo en esta dirección,  $e$  es la carga de los iones libres y  $r$  su distancia internuclear. En moléculas diatómicas se puede obtener  $p$  de los valores experimentales de  $\mu$  y de  $r$ , y es tanto menor, cuanto mayor es la polarización recíproca de los iones. En los iones del tipo de gas noble la polarización es tanto más pronunciada, cuanto más fuerte sea el campo del ión polarizante, es decir, mientras mayor sea su carga y mientras más pequeñas sean sus dimensiones, tanto mayor será la polarizabilidad de los iones polarizados (13). En los cationes que no son del tipo de gas noble, los fenómenos de po-

larización están fuertemente influenciados por la interpenetración recíproca de sus sistemas de electrones con los sistemas de los aniones participantes, o de las moléculas neutras.

Dentro de los valores experimentales conocidos de  $p$  para moléculas gaseosas de halogenuros alcalinos (14a), que también se pueden tratar teóricamente en una forma semi-cuantitativa (2z, 14b), el más alto es el del KCl (0.82), y el más bajo el del LiI (0.54). El más alto grado de polaridad es de esperarse para el NaF (0.85), mientras que el valor considerablemente más bajo para el CsF (0.70) se puede atribuir (2g) a la deformación del  $Cs^+$  fácilmente polarizable en el fuerte campo del  $F^-$ . Para el TlF y el TlCl, en que el  $Tl^+$  con veinte electrones externos, no sólo es fácilmente polarizable, sino que también obra polarizando fuertemente,  $p$  muestra valores de 0.422 y de 0.373 (15). Para los halogenuros de hidrógeno  $p$  disminuye con el incremento de la polarizabilidad del ión de halógeno, de 0.44 para el HF a 0.05 para el HI.

### 3.—Polarización mutua de los iones.

En iones complejos o en cristales en que el momento dipolo en una dirección determinada, no se puede medir directamente, a veces es posible estimar la extensión de la polarización con ayuda de la refracción molar  $R$ . Esta última es una medida para la polarización electrónica de los átomos, iones o moléculas, es decir, para la laxitud de sus sistemas electrónicos. En el campo de los cationes, se aprieta el sistema electrónico de los aniones o de las moléculas (es decir que  $R$  disminuye), mientras que se afloja el sistema electrónico de los cationes y de las moléculas, en el campo de los aniones (2c). El apretamiento es especialmente pronunciado en el caso del  $H^-$  fácilmente polarizable, cuya refracción molar en el estado libre gaseoso es  $R = 37 \text{ cm}^3/\text{g ión}$  (para  $\lambda = \infty$ ), que se reduce en  $[K^+, H^-]_n$  al valor más bajo 5.1, y en  $[Na^+, H^-]_n$  hasta 4.4 ambos para la línea D ( $2n, p$ ).

El carácter de ligadura en tales hidruros alcalinos con estructura de sal gema, ha sido estudiada a fondo para el LiH. Aunque el  $Li^+$  y el  $H^-$  sólo poseen dos electrones, no se pudo aclarar la pregunta de si el enlace corresponde más a un carácter iónico o a uno covalente, ni por difracción de rayos Röntgen (16) ni por cálculos de mecánica ondulatoria (17). Sin embargo, el comportamiento de estas sustancias se puede comprender con base en las siguientes interpretaciones cuánticas (18a): la configuración cuanta (o cuantización)  $H^- = (H^+) 1^2$  del anión libre gaseoso permanece sin cam-

biar tanto en el cristal como en el estado base de las moléculas gaseosas de los hidruros alcalinos; el cambio pronunciado del estado del  $H^-$  en el campo de los cationes consiste meramente en un aprietaamiento *continuo* y deformación de su capa electrónica.

### 4.—Estabilización de las configuraciones electrónicas.

De especial importancia para la comprensión de la estructura electrónica de muchas sustancias (2h) es la estabilización de determinadas configuraciones electrónicas por medio de un campo eléctrico vecino. Los aniones del tipo neón  $O^{2-}$ ,  $N^{3-}$  y  $C^{4-}$  son inestables en estado libre gaseoso, p. ej.: el  $O^{2-}$  se *disociaría* en  $e^-$  y el  $O^-$  estable (19). Por lo tanto, la estabilidad de la estructura electrónica  $[Ca^{2+}, O^{2-}]_n$  significa, que en el campo de aprietaamiento del  $Ca^{2+}$  ha sido vencida la repulsión entre el  $O^-$  y  $e^-$  y que con ello se ha estabilizado la configuración cuanta del  $O^{2-} = (O^{8+}) 1^2 2^8$ , (2h, 19b) mientras que en el campo relativamente débil del  $2Cs^+$  se puede estabilizar el  $O^{2-}$ , se necesita por lo menos el campo de  $2Be^{2+}$  o el del  $4/3 Al^{3+}$  para estabilizar al  $C^{4+}$  en los carburos cristalinos  $[(Be^{2+})_2, C^{4-}]_n$  y  $[(Al^{3+})_4, (C^{4-})_3]_n$ , (2g).

Como en el campo de los cationes determina la estabilidad de la cuántica  $O^{2-}$ , es comprensible que el estado de  $O^{2-}$  depende de la fuerza de este campo. En efecto, disminuye la polarizabilidad (laxitud de la capa electrónica) del  $O^{2-}$  con el aumento de la fuerza del campo de los iones positivos vecinos. Esto es evidente si a la refracción molar de compuestos de oxígeno se le restan los valores correspondientes (en  $\text{cm}^3/\text{g ión}$ , línea D) de los cationes gaseosos.

De las refracciones (2g, 20) para el  $Sr^{2+}$  (2.58),  $Ca^{2+}$  (1.40),  $Si^{4+}$  (0.12),  $S^{6+}$  (0.08) siguen para el  $O^{2-}$  en los compuestos cristalinos dados, los valores entre paréntesis (2e, 20):  $Sr^{2+} O^{2-}$  (6.81),  $Ca^{2+} O^{2-}$  (6.03),  $Si^{4+} (O^{2-})_4$  ( $Sr^{2+})_2$  (4.67),  $S^{6+} (O^{2-})_4$   $Sr^{2+}$  (3.41). En estas series escogidas disminuye la refracción de un  $O^{2-}$  de 6.81 hasta 3.41. Esto corresponde al aumento de la acción de aprietaamiento de los cationes del  $Sr^{2+}$  hacia el más pequeño  $Ca^{2+}$ , y además hacia el campo combinado del  $Si^{4+}$  en el  $Sr^{2+}$  y finalmente hacia el campo más potente del  $S^{6+}$  con el  $Sr^{2+}$ . Esta comparación puede simultáneamente servir de apoyo para la cuantización atribuida a los aniones complejos  $Si^{4+} (O^{2-})_4$  y  $S^{6+} (O^{2-})_4$ .

En conexión con esto, merece mencionarse que recientemente (21) se volvió a lanzar la pregunta

de si es más adecuado considerar el enlace dentro del ión análogo  $PO_4^{3-}$  como "iónico" o "covalente". Sin embargo, no se tomó en cuenta que p.ej.: en la fórmula  $S^{6+}(O^{2-})_4$ , los símbolos  $S^{6+}$  y  $O^{2-}$  solamente dan la cuantización de los componentes. De estas fórmulas y de la deformación de las capas electrónicas, se deduce necesariamente que la capa electrónica del  $O^{2-}$  es fuertemente atraída al  $S^{6+}$ . Por lo tanto, en este caso es también injustificado, sobre la base de la distribución espacial de los electrones y de criterios similares, preferir la ligadura covalente  $A^{m+} e^- B^{n+}$  a la ligadura  $A^{m+} (B)^{(x-n)-}$  entre iones polarizados, como debe ser en el  $LiH$  (véase Capítulo III, 3).

### 5.—Ángulos intramoleculares, distancias internucleares y polarizabilidad.

#### a) Generalidades.

El punto de partida de la estereoquímica clásica fue el postulado de VAN'T HOFF y LE BEL (1874), de que las cuatro valencias del átomo de carbono están dirigidas hacia las esquinas de un tetraedro regular.

Este concepto de valencias dirigidas aparece en diferentes formas también en las modernas teorías electrónicas (Nota 7, pág. 72) (21).

Otra especulación completamente diferente proviene de KOSSEL (6), que estimó la dependencia de la energía de las moléculas y de los iones complejos, de la colocación geométrica de sus componentes, especialmente de los iones negativos, circulares o esféricos, rígidos, alrededor de un ión positivo central. KOSSEL sólo consideró las fuerzas de atracción y de repulsión entre las cargas excedentes de los componentes y encontró que el mínimo de energía potencial se alcanza para las siguientes colocaciones de  $n$  iones negativos iguales: lineal (para  $n = 2$ ), triangular (3), tetraédrico (4), octaédrico (6). Como la fuerza de atracción de un catión esférico central, es igual en todas las direcciones, la forma de las moléculas o de los complejos se determina por el número  $n$  de aniones que se repelen unos a otros. Estos resultados pueden generalizarse en el principio (2q): se alcanza el mínimo de energía potencial cuando cargas de signo opuesto se encuentran lo más cerca posible, y partículas con igual signo se encuentran lo más lejos posible unas de otras. De esto se deduce que las declaraciones geométricas arriba citadas, conservan su validez cuando los aniones exteriores se polarizan (deforman) todos en igual forma por el catión central y el catión se puede considerar prácticamente como rígido. Entonces el efecto de la po-

larización consiste meramente en una disminución de la carga efectiva de las partículas individuales por el factor  $p$ , que en la ecuación (1) se define como grado de polaridad en la dirección catión  $\rightarrow$  anión. Sin embargo, con base en el principio mencionado que coloca en primer término la interacción de fuerza entre las cargas eléctricas, se pueden entender mejor los casos más complicados, aún aquellos en que los aniones que rodean a un catión no todos muestran el mismo comportamiento o no se puede dejar de considerar la polarización del catión mismo. Dentro de los numerosos ejemplos se han escogido algunos compuestos de azufre.

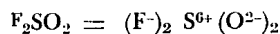
#### b) Trióxido de azufre y fluoruro de sulfuro.

En la estructura  $SO_3 = S^{6+}(O^{2-})_3$  el  $S^{6+}$  central se puede considerar como prácticamente rígido, mientras que el  $O^{2-}$  está fuertemente polarizado (Capítulo III, 4).

En concordancia con las consideraciones en el Capítulo III, 5a el  $SO_3$  tiene una estructura plana simétrica, es decir, que los tres ángulos OSO suman  $120^\circ$ , como era de esperarse también en el caso de aniones rígidos (véase el esquema VI). Por lo tanto en el  $SO_4^{2-} = S^{6+}(O^{2-})_4$  se encuentra el azufre en el centro de un tetraedro (VII) y la distancia S—O (1.50 Å) en el  $K_2SO_4$  es mayor que en el  $SO_3$  (1.43 Å) (22) debido a la más fuerte repulsión entre el mayor número de  $O^{2-}$ .

	V	VI	VII
	$e^-_2$	$O^{2-}$	$O^{2-}$
	$S^{6+}$	$S^{6+}$	$O^{2-} S^{6+} O^{2-}$
	$O^{2-} O^{2-}$	$O^{2-} O^{2-}$	$O^{2-}$
< OSO ( $^\circ$ )	$119 \pm 0.2$	120	109.47
Distancia S—O (Å)	1.432	$1.43 \pm 0.02$	1.50

Ahora se mostrará hasta dónde son suficientes estos puntos de vista sencillos para interpretar los ángulos intramoleculares en el menos simétrico



en que el S se encuentra en el interior de un tetraedro irregular (Tabla 4).

El ángulo OSO ( $124.0^\circ$ ) es considerablemente mayor que el FSF ( $96.1^\circ$ ), como era de esperarse para iones\* rígidos, ya que la repulsión entre los dos  $O^{2-}$  con carga doble es más fuerte que entre

\* Para una consideración más exacta debería tomarse en cuenta que la diferencia en la polarizabilidad del  $O^{2-}$  y el F- influencia en las más diferentes direcciones a la distribución de la carga.



los dos F<sup>-</sup>. Por lo tanto, el valor de los cuatro ángulos F-S<sup>6+</sup>O<sup>2-</sup> (108.3°) se encuentra entre los otros dos valores.

TABLA IV.--ANALOGÍA ESTRUCTURAL Y DIFERENCIAS ENTRE e<sup>-2</sup> Y O<sup>2-</sup> EN EL CAMPO DEL S<sup>6+</sup>.

Moléculas	Cuánticulas	Distancia (Å)		Angulo (°)		
		S-F	S-O	FSF	OSO	FSO
F <sub>2</sub> SO	(F <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> S <sup>6+</sup> O <sup>2-</sup> e <sup>-2</sup>	1,585 ± 1	1,412 1	92,8 ± 1	-	106,8 1
F <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	(F <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> S <sup>6+</sup> O <sup>2-</sup> O <sup>2-</sup>	1,530 ± 3	1,405 3	96,1 ± 2	124,0 2	108,3 3

c) *Dióxido de azufre y trióxido de azufre.*

El SO<sub>2</sub> y el SO<sub>3</sub> tienen la misma distancia S-O dentro de las actuales inseguridades (véanse los esquemas V y VI). El ángulo OSO es en el SO<sub>2</sub> (se encuentra para esto (22) valores entre 119.03° y 119.536°) sólo un poco más pequeño que en el SO<sub>3</sub>. Si se formula el SO<sub>2</sub> como S<sup>4+</sup>(O<sup>2-</sup>)<sub>2</sub>, entonces debe esperarse una estructura lineal para los iones rígidos (22\*).

Sin embargo, si se toma en cuenta que en el S<sup>4+</sup> = (S<sup>6+</sup>)<sup>3/2</sup> los electrones 3<sup>2</sup> tienen una considerable polarizabilidad (la refracción molar es de unos 4.5 cm<sup>3</sup>) entonces se puede comprender, por qué una estructura angular del SO<sub>2</sub> revela una energía más baja que la lineal. Empujando los e<sup>-2</sup> más externos se pueden acercar más los dos O<sup>2-</sup> hacia la carga positiva cribada, menos activa del S<sup>6+</sup>, que lo que sería posible en el caso de un S<sup>4+</sup> esférico. En su turno la repulsión que e<sup>-2</sup> ejerce sobre los dos O<sup>2-</sup> saca a estos últimos de su posición lineal con S<sup>6+</sup>. Se llega así a las fórmulas análogas e<sup>-2</sup> S<sup>6+</sup>(O<sup>2-</sup>)<sub>2</sub> y O<sup>2-</sup> S<sup>6+</sup>(O<sup>2-</sup>)<sub>2</sub> y a los esquemas V y VI. La concordancia cercana en los efectos de campo que e<sup>-2</sup> y O<sup>2-</sup> ejercen aquí sobre los otros dos O<sup>2-</sup> es difícil de interpretar en sentido cuantitativo debido a los numerosos factores involucrados (23). A pesar de esto, este hecho puede servir como punto de partida para numerosas comparaciones análogas, para lo cual se han incluido un par de ejemplos en d) y e).

d) *Fluoruro de tionilo y fluoruro de sulfurilo.*

Para los valores dados en la Tabla IV sobre las distancias internucleares y sobre los ángulos en estas dos moléculas, se reclama una gran exactitud. Mientras que en el F<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> el núcleo del azufre se encuentra dentro de un tetraedro irregular (24a), en el F<sub>2</sub>SO forma una de las cuatro esquinas de tal figura. (24b).

Las claras, aunque pequeñas, diferencias geométricas entre el F<sub>2</sub>SO y el F<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> pueden interpretarse con respecto a su signo en la siguiente primera aproximación. Se desprecian las polarizabilidades de S<sup>6+</sup>, O<sup>2-</sup> y F<sup>-</sup> y se toman en cuenta las de S<sup>4+</sup> = S<sup>6+</sup>e<sup>-2</sup> en forma similar a la indicada en el esquema V para el SO<sub>2</sub>: el centro de gravedad eléctrico de e<sup>-2</sup> se empuja hacia afuera debido a la repulsión por los aniones restantes.

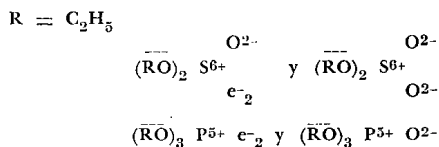
Se ve que en la transición del F<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> al F<sub>2</sub>SO la sustitución del O<sup>2</sup> por el e<sup>-2</sup> ocasiona una disminución en 3.3° del ángulo FSF y en 1.5° para el FSO. Esto significa que el F<sup>-</sup> es repelido con más fuerza por el e<sup>-2</sup> en el F<sub>2</sub>SO que por el O<sup>2-</sup> en el F<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>. Como el ángulo OSO en el SO<sub>2</sub> es unos 0.5° más pequeño que en el SO<sub>3</sub>, es evidente que también es más fuerte la repulsión del O<sup>2-</sup> por el e<sup>-2</sup>, cuando estos grupos negativos están expuestos al campo del S<sup>6+</sup>. Esta repulsión más fuerte contribuye también al aumento (de 0.055 ± 0.004 Å) de la distancia S-F en el F<sub>2</sub>SO. Sin embargo, para la comparación de las distancias hay que considerar también otro punto de vista. Puesto que el par de electrones 3<sup>2</sup> con toda probabilidad ciernen\* la carga del S<sup>6+</sup> en forma más efectiva que el O<sup>2-</sup> enlazado a la última, se puede esperar también por este motivo que la atracción ejercida sobre el F<sup>-</sup> del F<sub>2</sub>SO sea más débil y que la distancia S-F sea más grande que en F<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>.

e) *Comparación refractométrica de e<sup>-2</sup> y O<sup>2-</sup>.*

La analogía estructural entre el e<sup>-2</sup> y el O<sup>2-</sup>, cuando ambos están expuestos al campo del S<sup>6+</sup>, demuestra ser especialmente esclarecedor para las observaciones refractométricas que en los puntos de vista usuales aparecen pasmosos (25c). Las refracciones molares (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>SO (31.84) y (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> (31.83) (25a) son iguales, aunque el éster sulfatado contiene un átomo más de oxígeno que el éster de sulfito. Esto significa, de acuerdo con el principio de la adición de las refracciones atómicas, que la del segundo O en el sulfato es igual a cero. Comparando los compuestos de fósforo análogos (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>P (43.00) y (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>PO (41.87) (25b) se obtiene hasta una refracción atómica negativa de -1.13 cm<sup>3</sup> para el O en el éster de fosfato. En lugar de estas afirmaciones que carecen de significado físico, se llega a una interpretación admisible (2y, p) sobre la base de las si-

\* WEYL, W. A., Recientemente ha recalado la influencia que el cernido (Screening) de la carga de los cationes por los aniones vecinos, ejerce sobre el comportamiento de las sustancias. Véase *J. Physic. Chem.* 59, 147 (1955).

güientes formulaciones cuanticulares, en las que



Después se representa la diferencia estructural entre los compuestos del nivel más alto y del nivel más bajo de oxidación del azufre así como la del fósforo por la expresión  $O^{2-}$  menos  $e^{-2}$ . La igualdad de los valores de la refracción para los ésteres de sulfato y de sulfito significa por lo tanto que la cercana analogía entre el  $O^{2-}$  y el  $e^{-2}$  en el campo del  $S^{6+}$  (sección anterior) se extiende a la refracción de estas cuanticulas. En la transición a los compuestos del fósforo, el  $S^{6+}$  es sustituido por el  $P^{5+}$  y esta debilitación de la acción del campo sobre el  $O^{2-}$  y el  $e^{-2}$  no es compensada totalmente por la sustitución del  $O^{2-}$  por el  $(RO)^-$ .

Ahora bien, en el campo del  $P^{5+}$  la refracción del  $O^{2-}$  es 1  $cm^3$  más pequeña que la del  $e^{-2}$ , es decir, en la transición a un campo más débil el  $e^{-2}$  se vuelve más suelto que el  $O^{2-}$ , cuya capa electrónica también está ligada por el propio corazón  $O^{6+}$ . De acuerdo con esto, en la transición al campo más fuerte del  $Cl^{7+}$ , se invierte el signo de la diferencia  $O^{2-}$  menos  $e^{-2}$ , como lo demostró MATHIAS (2y) comparando las refracciones de los iones acuosos  $ClO_4^- = O^{2-}Cl^{7+}(O^{2-})_3$  (13.25) y  $ClO_3^- = e^{-2}Cl^{7+}(O^{2-})_3$  (12.85  $cm^3$ ).

#### IV. FORMULACIONES CUANTICULARES DE LOS HIDRUROS MÁS SENCILLOS DEL BORO Y DEL CARBONO

##### 1.—Diborano.

Los numerosos y desengañadores esfuerzos para encontrar una formulación covalente para el  $B_2H_6$  son sorprendentes, en vista de la sugestión contenida ya en el trabajo de VAN ARKEL y DE BOER (26a) titulado "Hidrógeno electro-negativo":

"El número de coordinación del B es cuatro; en las moléculas dobles pueden acomodarse los átomos de hidrógeno en dos tetraedros alrededor de los dos átomos de B, con lo que la capa envolvente es tan completa, que el punto de ebullición del  $(B-H)_2$  queda muy cercano al del etano".

La forma de las moléculas descrita por esta proposición [véase también DILTHEY (8)] se ha confirmado después (9) experimentalmente, mientras que la estructura electrónica indicada se representa en forma más clara por medio de la fórmula IVc en la Tabla III. (2m). Las críticas que se han hecho a esta formulación "heteropolar" (10, 26b) pier-

den valor, si se toma en cuenta que la fórmula IVc, como en otras formulaciones cuanticulas, sólo indica la configuración electrónica de los componentes que forman la molécula o el cristal, mientras que el grado de polaridad se determina por las propiedades de polarización (Capítulo III, 2).

Como en  $BF_3$ ,  $BF_4^-$  y  $B_2H_6$  el boro no puede alcanzar ninguna configuración similar al neón (Capítulo II, 3), su estado se da en las fórmulas C de la Tabla III, como  $B^{3+}$ . Por eso la ligadura en esas moléculas se puede expresar como  $B^{3+}e^{-2}X^+$  o como  $B^{3+}X^-$ . La primera es imposible para el  $B_2H_6$ , ya que para los ocho contactos B—H sólo hay disponibles en total 6 pares de electrones. Además hay que afirmar en general, que un protón y un corazón como  $B^{3+}$ , que tiene electrones propios, se comporta diferente hacia un  $e^{-2}$  que se ha llevado entre ellos. El núcleo  $H^+$  debe penetrar en un  $e^{-2}$  vecino, puede formar con él  $H^- = (H^+)l^2$  y así se vuelve isoelectrónico con el He.

Por el contrario  $B^{3+} = (B^{5+})l^2$  puede conservar su individualidad, y en efecto debido a la repulsión entre sus electrones  $l^2$  y los del  $H^-$ . De estas consideraciones resulta que para el enlace dentro del  $B_2H_6$  la formulación  $B^{3+}H^-$  es más adecuada que la  $B^{3+}e^{-2}H^+$ .

Como el flúor es más electronegativo que el hidrógeno, deberían las fórmulas análogas  $B^{3+}(F^-)_3$  y  $B^{3+}(F^-)_4$  (Tabla III) expresar correctamente el comportamiento de estas sustancias. En efecto, estas fórmulas y los puntos de vista discutidos en el Capítulo III, 5, aclaran por qué el  $BF_3$  es plano, el  $BF_4^-$  es tetraédrico y por qué la distancia internuclear B—F en  $BF_4^-$  (1.43 Å) es mayor que en  $BF_3$  (1.30 Å), debido al mayor número de iones negativos que se repelen unos a otros. La deformación sin importancia del  $F^-$  débilmente polarizable en el campo del  $B^{3+}$  se muestra en la disminución pequeña de la refracción molar del  $F^-$  ( $R = 2.4 cm^3$ ) libre y gaseoso, a 2.0  $cm^3$  en el  $BF_3$ .

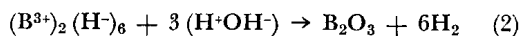
En la aplicación de estos puntos de vista al  $B_2H_6$  hay que tomar en cuenta que la refracción molar del fuertemente polarizado y libre  $H^-$  ( $R = 37 cm^3$ ) en el  $[Na^-, H^-]$ , se reduce a 4.4  $cm^3$  (Capítulo III, 3); con esto habría que esperar en  $(B^{3+})_2(H^-)_6$  una rigidez aún mayor de la cuanticula  $H^-$ . El valor promedio  $R_{H^-} = 2.2 cm^3$  para  $^1H$  y  $^2H$  en el diborano, confirma esta expectativa, y puede servir como apoyo adicional para la estructura C que aparece en la Tabla III.

Como responsables de la gran polarizabilidad del  $H^-$  sus electrones son atraídos a los corazones del  $B^{3+}$  con lo que resulta una considerable protección de su carga positiva. Por lo tanto, la polaridad real de la ligadura se puede representar por  $B^{3+} \rightarrow H^p$ ,

en que  $p$  corresponde al grado de polaridad definido en la ecuación (1).

Además hay que considerar que los cuatro  ${}^4\text{H}$  terminales sufren una polarización unilateral (18b) en el campo de un  $\text{B}^{3+}$ . Por lo tanto no son equivalentes a los dos  ${}^b\text{H}^-$  que forman el puente, cada uno de los cuales tiene como vecinos a dos  $\text{B}^{3+}$  que se repelen mutuamente. Por consiguiente, la distancia  ${}^b\text{H}-\text{B}$  (1.33 Å) es mayor que la  ${}^4\text{H}-\text{B}$  (1.19 Å), y los cuatro  $\text{H}^-$  que giran alrededor de un  $\text{B}^{3+}$ , ocupan las esquinas de un tetraedro irregular.

A pesar de la fuerte deformación continua del  $\text{H}^-$  se muestra la individualidad de los iones  $\text{B}^{3+}$  y  $\text{H}^-$  en el  $\text{B}_2\text{H}_6$ , en la facilidad de su disociación electrolítica (reacción con los iones  $\text{HO}^-$  y  $\text{H}^+$ ) en la hidrólisis del diborano según la ecuación (2) que sólo requiere pocos segundos:



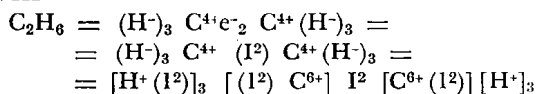
Otras propiedades del diborano se discutirán en el Capítulo IV, 4.

## 2.—Etano.

Las fórmulas bajo P en la Tabla I se basan en la suposición de que el núcleo  $\text{H}^+$  y el corazón  $\text{C}^{4+}$  participan en forma análoga en el enlace C—H. Sin embargo, como el  $\text{H}^+$  penetra en el  $e^-_2$ , parece más adecuado sustituir  $\text{C}^{4+}e^-_2\text{H}^+$  por  $\text{C}^{4+}\text{H}^-$  en las fórmulas para el etano y el etileno, en forma similar a como se hizo con el  $\text{B}_2\text{H}_6$  (Capítulo IV, 1). Por esto en la Tabla I en la fórmula para el etano, en la columna C, los electrones de la ligadura C—H se muestran como cuantizados con respecto al núcleo  $\text{H}^+$ . Sin embargo la relación del  $e^-_2$  central es la misma para ambos corazones  $\text{C}^{4+}$ , y por lo tanto este par debe considerarse cuantizado con respecto a estos dos corazones, es decir, que debe considerarse como una cuantícula molecular de dos núcleos. Como cada  $\text{C}^{4+} = (\text{C}^{6+})^{1^2}$  posee dos electrones cuantizados en relación con el núcleo sencillo, se diferencia aquí entre orbitales atómicos y moleculares dentro de la misma molécula. En el estado base del  $\text{H}_2$  o del  $\text{C}_2\text{H}_6$ , el  $e^-_2$  compartido ocupa el nivel más bajo de energía que es posible en el campo de dos  $\text{H}^+$  o de dos  $\text{C}^{4+}$ . Se puede expresar esto, como se hizo en forma preliminar para algunas otras moléculas (2k), por el número uno del cuanta principal molecular y designar éste con el número romano I para distinguirlo del número del cuanta principal atómico.

Así se llega a las fórmulas  $\text{H}_2 = \text{H}^+ (\text{I}^2)\text{H}^+$  y VIII.

## VIII



La fórmula VIII permite señalar por qué sólo se han incorporado electrones en la definición general estricta, de una cuantícula, y no también los núcleos, en relación a los cuales están cuantizados los electrones (Capítulo III, 1). Mientras que no puede haber mala interpretación en el caso de algunas cuantículas mononucleares como la  $(\text{H}^+)^{\text{I}^2}$ , o en las cuantículas binucleares aisladas  $(\text{H}^+)^{\text{I}^2}(\text{H}^+)$ , independientemente de que se extienda o no, a los núcleos correspondientes la denominación de cuantícula, sería confuso hablar de una cuantícula  $\text{I}^2(\text{C}^{6+})\text{I}^2(\text{C}^{6+}) \text{I}^2$ , en la que una parte de los electrones está cuantizada en relación con los núcleos aislados  $\text{C}^{6+}$ , y otras en relación con ambos corazones  $\text{C}^{4+}$ .

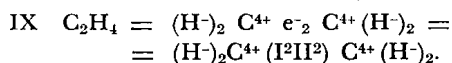
La fórmula anterior para el etano resulta a fuerza de los principios de la teoría cuanticular. Análoga a VIII es la fórmula  $\text{C}^{4+}(\text{H}^-)_4$  para el metano y se usará en el Capítulo IV, 5 como base para la formulación  $(\text{H}^-)_3 \text{C}^{4+} \text{X}^-$  de los metil halogenuros. Para el propio  $\text{CH}_4$  se menciona otra fórmula en el Capítulo VII, 3.

## 3.—Etileno.

Para el  $\text{C}_2\text{H}_4$  se presenta la pregunta sobre la relación entre los cuatro electrones cuantizados con respecto a los dos corazones del doble enlace  $\text{C}^{4+}e^-_4\text{C}^{4+}$ . El apareamiento electrónico, recalado generalmente desde LEWIS (4), ha demostrado extraordinaria utilidad en virtud del diamagnetismo de numerosos compuestos, y se identifican los dobles enlaces con dos  $e^-_2$ . Si únicamente se considera la atracción recíproca entre los dos  $e^-_2$ , y los dos  $\text{C}^{4+}$ , es de esperarse que en el etileno la refracción molar de los dos  $e^-_2$  y la fuerza de enlaces que ejercen sobre los corazones, sea dos veces mayor a los valores correspondientes a un  $e^-_2$  en el etano. Sin embargo y debido a la repulsión recíproca entre los dos  $e^-_2$  en el etileno, debe aumentar su refracción y disminuir su fuerza de enlace. Estas esperanzas se confirman cualitativamente por la experiencia. Si en una primera aproximación se consideran iguales la refracción y la energía de disociación del enlace C—H en el  $\text{C}_2\text{H}_6$  y en el  $\text{C}_2\text{H}_4$ , entonces resulta que la refracción del doble enlace (4.15  $\text{cm}^3$ ) es mucho mayor (2d) que la de dos enlaces sencillos ( $2 \times 1.21$ ), mientras que la

energía necesaria para romper el doble enlace es 25 kcal más pequeña (2a) que la requerida para dos enlaces sencillos. Para formular el doble enlace en el etileno hay que contestar aún la pregunta sobre la cuantización de los dos  $e^-$ . En la teoría de las orbitales moleculares se acostumbra derivar los estados de todos los electrones en una molécula de los estados de los átomos libres correspondientes. Por ejemplo, se diferencia en analogía a los electrones  $s$  y  $p$  en los átomos, entre los electrones  $\sigma$  y  $\pi$  en las moléculas. Por consiguiente y de acuerdo con HÜCKEL (1930), se diferencia entre un par  $\sigma$  que está orientado en dirección del eje C-C y un par  $\pi$ , que está perpendicular a él (1). Sin embargo, últimamente (27) se ha vuelto a discutir la suposición de los dos enlaces equivalentes.

En la teoría cuantitativa se efectúa la subdivisión adicional de los grupos electrónicos, designados con números cuanta arábigos o romanos, independientemente de unos u otros. Para los primeros, los números cuanta principales son idénticos con los de los átomos libres. Para los últimos sirvió de guía el comportamiento del  $N_2$ . La gran estabilidad del  $N_2$  indicó una analogía entre sus orbitales moleculares y las 5 orbitales atómicas del neón. Por lo tanto para el  $N_2$  se utiliza (2k) (Capítulo IV, 5) la cuantización  $[(1^2)N^{7+}]1^2II^8[N^{7+}(1^2)]$ , y para el etileno parece ser más razonable la fórmula IX:



La diferenciación que se hace en la fórmula IX entre los pares  $I^2$  y  $II^2$  tiene en común una diferenciación energética que existe entre los pares  $\sigma$  y  $\pi$  en la teoría de las orbitales moleculares: a los pares  $II^2$  y  $\pi$  se les asigna un nivel de energía más alto que a los pares  $I^2$  o  $\sigma$ .

#### 4.—Comparación del $B_2H_6$ con el $C_2H_4$ .

Se ha recalcado con frecuencia la semejanza entre el diborano y el etileno, y en conexión con ello, que estas moléculas son isoelectrónicas (10). Aquí sólo se mostrará cómo se pueden explicar las diferencias en sus propiedades, con base en las formulaciones cuantitativas fundadas en el Capítulo IV, Secciones 1 y 3.

Para ello, es determinante el siguiente principio general (2h, l): Cuando se rompe, se divide la carga dentro de un sistema electrónico, o cuando se vuelve menos simétrica su distribución espacial, el sistema electrónico sufre una laxitud. La laxitud se muestra en un aumento de la refracción mo-

lar y en general en un debilitamiento de las fuerzas intramoleculares y en un refuerzo de las fuerzas moleculares.

TABLA V.—PROPIEDADES DEL  $B_2H_6$  Y DEL  $C_2H_4$

		$B_2H_6$	$C_2H_4$
Refracción (en $cm^3/mole$ )	$R_\infty$	12,91 <sup>a</sup>	10,34 <sup>b</sup>
	$R_D - R_\infty$	0,378	0,355
Distancias en Å	M-M	1,770 <sup>22</sup>	1,335 <sup>c</sup>
	<sup>t</sup> H-M	1,187	1,085
Punto de ebullición en °K		180,3	169,3
Calor de vaporización en cal/mole		3412 <sup>d</sup>	3201 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> WATSON, H. E. y RAMASWAMY, *Proc. Roy. Soc.* 156A, 144 (1936).

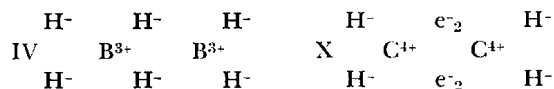
<sup>b</sup> RAMASWAMY, K. L., *Proc. Ind. Acad. Sci.* 2A, 630 (1935).

<sup>c</sup> ALLEN, JR., H. C. y PLYLER, E. K., *J. Amer. Chem. Soc.* 80, 2673 (1958).

<sup>d</sup> CLARKE, J. T., RIFKIN, E. B. y JOHNSTON, H. L., *J. Amer. Chem. Soc.* 75, 781 (1953).

<sup>e</sup> CLUSIUS, K. y KONNERTZ, F., *Z. Naturforsch.* 4a, 117 (1949).

Con el fin de ilustrar este principio, el  $B_2H_6$  y el  $C_2H_4$  se han representado en los esquemas IVc y X en la forma más análoga posible, haciendo caso omiso de la diferenciación hecha en IX, de los estados cuanta de los dos  $e^-$  del  $C_2H_4$ , que se repelen mutuamente. De acuerdo con estos esquemas, la transición del  $C_2H_4$  al  $B_2H_6$  consiste en la división de la carga del  $C^{4+}$  en las cargas del  $B^{3+}$  y del  $H^+$ , y en la penetración de la última en el  $e^-$ . La laxitud que resulta del sistema total de 12 electrones de valencia se manifiesta en que la refracción molar y la dispersión del  $B_2H_6$  son mayores que las del  $C_2H_4$ . (Véase Tabla V).



Los electrones que están más débilmente ligados, ejercen por su parte fuerzas ligantes más débiles sobre los corazones correspondientes, como lo muestran las mayores distancias M-M y <sup>t</sup>H-M en el  $B_2H_6$ .

En el  $B_2H_6$  y en el  $C_2H_4$  se encuentra de nuevo la regularidad que prevalece para las sustancias de analogía cercana (2b), en que las fuerzas débiles, intramoleculares están acompañadas de fuerzas más fuertes intermoleculares. En efecto el punto de ebullición del  $B_2H_6$  es más alto y el calor de vaporización es mayor que en el  $C_2H_4$  (Tabla V). El escalonamiento de todas estas propiedades físicas soporta con eso las estructuras electrónicas propuestas [véase en cambio (35)].

### 5.—Acetileno y otras moléculas con 10 electrones de valencia.

En la Tabla I bajo las columnas E.V., P.O. y P. se representa el enlace  $C\cdots H$  para el  $C_2H_2$  en la misma forma que para el  $C_2H_4$  y el  $C_2H_6$ . Por las siguientes razones no se ha retenido esta analogía para la formulación C. del  $C_2H_2$ : (2h) el acetileno se obtiene fácilmente por hidrólisis de los acetiluros cristalinos, que contienen el ión  $(CC)^{2-}$  isoelectrónico con  $N_2$  y  $CN^-$ . Ahora bien en la Fig. 1 se ilustra el hecho de que en una serie de moléculas análogas, neutras o cargadas, en que dos corazones de los elementos Be hasta el O están enlazados mutuamente, el enlace es más fuerte cuando el número total de los electrones de valencia es diez (2h, l).

En la Fig. 1 se considera el mínimo de la distancia internuclear como indicio del máximo de fuerza de enlace, por lo cual todas las distancias utilizadas proceden de medidas espectroscópicas (29), que también permiten investigar exactamente estructuras como la del  $C_2$  o del  $CO^+$ , que no son accesibles bajo condiciones ordinarias. En cada una de las series siguientes se cambia sistemáticamente la composición con el aumento del número total de electrones de valencia:  $BeO$ ,  $BO$ ,  $CO$ ,  $NO$  y  $O_2$ ;  $C_2$ ,  $C_2H_2$  y  $C_2H_4$ ;  $C_2$ ,  $CN$ ,  $N_2$  (o  $CO$ ),  $NO$  y  $O_2$ ;  $CO^+$ ,  $NO^+$  y  $O_2^+$ . En todas estas series aparece un mínimo bien marcado en la distancia internuclear en las clases de moléculas subrayadas, con el valor total de 10 electrones de va-

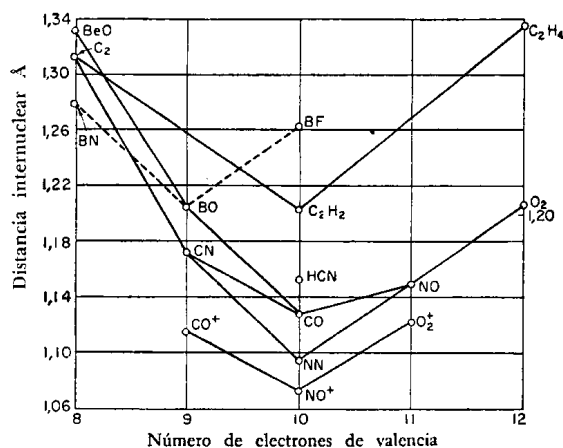


Fig. 1.—Dependencia de la distancia internuclear, del número total de electrones de valencia (para HCN se eligió la distancia CN, y para el  $C_2H_2$  la distancia C—C).

\* Con relación a BF, que no contiene ninguno de los elementos C, N, O y que no muestra el más fuerte enlace en la serie BN, BO, BF (en la figura 1 está dibujada en línea de rayas), compárese el Capítulo VI, 2.

lencia; en cada una de estas estructuras sólo participan los corazones de C, N y O en el fuerte enlace, ya sean dos distintos (en  $CO$  y  $NO^+$ ) o dos iguales (en  $HCCH$  y  $N_2$ )\*. También se mencionará que se puede llegar al mismo escalonamiento de la fuerza de los enlaces, si en lugar de las distancias internucleares, se comparan las constantes correspondientes de fuerza de alargamiento (29a). Ambos criterios confirman también la estabilidad conocida del CN a través de la experiencia química y muestran la fuerza considerable con que 10 electrones de valencia ligan los corazones  $C^+$  y  $N^{3+}$  en el  $CN^-$  y en el  $HCN$ .

Esta fuerza extrema del enlace p.ej.: en el  $N_2$  no se puede explicar con la estructura usual  $:N:::N:$ , según la cual cada uno de los átomos alcanza el octete estable, similar al neón. Porque como ya se recaló en el Capítulo II, 3, el  $:N::: = N^{3-}$  es muy inestable, y sólo se podría suponer que en el  $N_2$  se estabiliza por medio del  $N: = N^{3+}$  (Capítulo III, 4), cuando esta molécula sea asimétrica y posea un fuerte momento dipolo. Además no concuerda con la experiencia la hipótesis usual de que en el  $N_2$ , cuatro electrones de valencia no ejercen ningún efecto de enlace. El enlace en  $N_2^+(HCl^-)$  es más débil que en  $N_2(HCl)$  (29a), y no se pudo observar ningún ión molecular diatómico, estable, con tres cargas positivas (30).

En contraste, los hechos arriba mencionados se pudieron poner de acuerdo con la interpretación (véase (2), desde 1942), de que la estabilidad particular del grupo de 10 electrones se puede adscribir a la formación de un análogo molecular de la cuantícula mononuclear del Ne  $= (Ne^{10+}) 12^{28}$ . Ya que se trata de una división de la carga nuclear  $10^+$  en  $2,5^+$ , la aplicación del principio formulado en el Capítulo IV, 4, conduce a la comprensión de los hechos, de que el  $N_2$  posee una mayor refracción molar ( $4.4 \text{ cm}^3$ ) y un punto de ebullición más alto ( $77.3^\circ K$ ) que el Ne ( $1.00 \text{ cm}^3$  y  $27.1^\circ K$ ), lo que puede servir como uno de los apoyos para la formulación  $N^{5+} (I^2II^8)N^{5+}$ . En forma análoga se llega a las fórmulas  $CN \equiv C^+ (I^2II^8)N^{5+}$  y  $CN = C^+ (I^2II^7)N^{5+}$ ; en correspondencia con la semejanza, desde hace tiempo conocida, entre el  $CN^-$  y los iones de halógenos, la reacción fuertemente exotérmica  $CN + e^- = CN^-$  muestra la tendencia hacia una configuración estable (31). Los resultados de la división de la carga nuclear aclaran también la comparación de las propiedades del  $N_2$  y del  $CN^-$  con las del A y el Cl<sup>-</sup> que hizo LANGMUIR (32), que ya había llegado muy cerca de la analogía entre el  $N_2$  y el Ne con relación a la subdivisión de los electrones.

Por lo que respecta a la formulación del ace-

tileno se expresa por la fórmula C en la Tabla I o por la fórmula más específica  $H^+$ ,  $C^{4+} (I^2II^8)C^{4+}$ ,  $H^+$  de la Tabla IV. Mientras que experimentalmente el acetileno se forma por la penetración de dos  $H^+$  en la capa de electrones del anión  $(CC)^{2-}$  que se encuentra en los acetilenuros, también cuando se parte del HCN se puede suponer su formación por división de la carga del centro  $N^{5+}$  en las cargas del  $C^{4+}$  y del  $H^+$ . De acuerdo con esto, la capa de electrones en  $H_2C_2$  (refracción molar 9.0) está más suelta que en el HCN (6.5). Esta división de

más cortas que las que existen entre  $C^{4+}$  y el  $C^{4+}$ .

Estas relaciones se pueden generalizar en la siguiente forma para los ejemplos presentados en la Fig. 1: de dos pares de corazones, el que tiene la mayor carga total positiva está más fuertemente enlazado por la misma cuantícula. Esto se comprueba por comparación de las distancias internucleares ( $\text{\AA}$ ) (29a) del  $NO^+ = N^5 (I^2II^8)O^{6+}$  (1.062) con las del  $N_2 = N^5 (I^2II^8)N^{5+}$  (0.094) así como las del  $CO^+ = C^{4+} (I^2II^7)O^{6+}$  (1.1151) con las del  $CN = C^{4+} (I^2II^7)N^{5+}$  (1.1718).

TABLA VI.—DISTANCIAS INTERNUCLEARES  $r$  (EN  $\text{\AA}$ ), MOMENTOS DIPOLO  $\mu$  (EN DEBYES), LONGITUDES DE DIPOLO (EN  $\text{\AA}$ ) Y GRADO DE POLARIDAD\*\*  $p$  PARA EL HCN,  $H_2C_2$  Y SUS DERIVADOS, ASÍ COMO PARA ALGUNOS DERIVADOS DEL METANO

No.	L. V.	C.	$r$ C-H	$r$ C-N ó C=C	$r$ H <sub>3</sub> C-C	$r$ Haló- geno-C	$\mu$	Longitud del dipolo $l^{**}$	100 $p$
1	H-C≡N	$H^+, C^{4+} (I^2II^8) N^{5+}$ $H^+(CN)^-$	1,066	1,156			3,00 ↑	1,644	38 ↑
2	Cl-C≡N	$Cl^+(CN)^-$		1,163		1,629	2,80 ↓	2,210	26,4 ↓
3	Br-C≡N	$Br^+(CN)^-$		1,159		1,790	2,94 ↓	2,370	25,8 ↓
4	J-C≡N	$J^+(CN)^-$		1,159		1,995	3,71 ↓	2,575	30,0 ↓
5	$(H^-)_3C-C-N$	$(H^-)_3C^+(CN)^-$	1,092	1,158	1,460		3,94 ↓	2,039	40,2 ↓
6	H-C≡C-H	$H^+, C^{4+} (I^2II^8) C^{4+}, H^+$ $H^+(CC)^2-H^+$	1,064	1,201			0,00		
7	Cl-C≡C-H	$Cl^+(CC)^2-H^+$	1,052	1,211		1,632	0,44 ↑		
8	Br-C≡C-H	$Br^+(CC)^2-H^+$	(1,06)	1,20		1,80	0,0 ↑		
9	$(H^-)_3C-C-C-H$	$(H^-)_3C^+(CC)^2-H^+$	1,060	1,207	1,458		0,75 ↓		
10	H-C(-H) <sub>3</sub>	$H^-C^+(-H^-)_3$	1,091				0,00		
11	Cl-C(-H) <sub>3</sub>	$Cl^+C^+(-H^-)_3$	1,103			1,782	1,87 ↑	1,782	21,9 ↑
12	Br-C(-H) <sub>3</sub>	$Br^+C^+(-H^-)_3$	1,101			1,938	1,80 ↑	1,938	19,3 ↑
13	J-C(-H) <sub>3</sub>	$J^+C^+(-H^-)_3$	1,100			2,110	1,64 ↑	2,110	15,9 ↑
14	$(H^-)_3C-C(-H)_3$	$(H^-)_3C^+(e)_2C^+(-H^-)_3$	1,102		1,543		0,00		

\* Véase 22 y 29b, también a) GORDY, W., SMYTH, W. V. y TRAMBARULO, R. F., Microwave Spectroscopy, John Wiley & Sons, Nueva York, 1953; b) TOWNES, C. H. y SCHAWLOW, A. L. Microwave Spectroscopy, Mc Graw-Hill, Nueva York, 1955. Momentos dipolo especiales: c) SMITH, C. P., Dielectric Behaviour and Structure, ibid. 1955. d) WESSON, L. G., Tables of Electric Dipole Moments, The Technology Press, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (Mass.), 1948. Con excepción del BrCN e ICN todos los valores de los momentos dipolo se derivan de medidas en moléculas en estado de vapor.

\*\* El grado de polaridad es aquí  $p = \mu / (e \cdot l)$ , en que como longitud de dipolo  $l$  se eligió: para las moléculas 1 a 5 la suma  $r$  (Halógeno-C) +  $\frac{1}{2} r(C \equiv N)$ ; para 11 hasta 14 la distancia  $r$  (Halógeno-C). No se toma en cuenta al pequeño momento dipolo dentro del grupo de metilo, cuyo signo es dudoso.

la carga positiva se manifiesta en la forma siguiente, en la fuerza con la que la cuantícula  $I^2II^2$  liga a los corazones: la distancia CH en el HCN no se puede distinguir con seguridad de la que existe en el  $C_2H_2$  (Tabla VI). Por el contrario en las moléculas análogas 1 y 6, 2 y 7, 5 y 9, las distancias entre el  $C^{4+}$  y el  $N^{5+}$  son alrededor de  $0.047 \pm 0.002 \text{ \AA}$

#### V. COMPARACIÓN DE LA POLARIDAD DEL ENLACE HALÓGENO-CARBONO EN EL XCN Y EL $XC_2H$ CON LA DEL $XCH_3$ .

Un apoyo adicional y decisivo para la formulación cuanticular del HCN y del  $H_2C_2$  se encuentra cuando se amplía a sus derivados y cuando se

comparan entre sí las distancias internucleares y los momentos dipolo de estos compuestos, y con los derivados de metano correspondientes. En la Tabla VI se han reunido los datos muy precisos relativos a esta comparación.

Se comparan primero los análogos XCN y XCH<sub>3</sub>. La distancia X—C en el XCN es generalmente más pequeña que en el XCH<sub>3</sub>, p. ej.: I—CN (1.995) < I—CH<sub>3</sub> (2.140) y H<sub>3</sub>C—CN (1.460) < H<sub>3</sub>C—CH<sub>3</sub> (1.543). La diferencia entre las distancias correspondientes aumenta para diferentes X en la serie: H (0.025) < H<sub>3</sub>C (0.080) < I (0.145) < Br (0.148) < Cl (0.153). Estas diferencias, especialmente pronunciadas en los halogenuros no llaman la atención cualitativamente, sobre la base de las formulaciones cuantículas en la Tabla VI: el carácter del enlace al C central es distinto en los cianuros que en los derivados del metano, a saber el (H<sup>-</sup>)<sub>3</sub>C<sup>+</sup>(CN)<sup>-</sup> comparado con el (H<sup>-</sup>)<sub>3</sub>C<sup>+</sup>e<sup>-</sup><sub>2</sub>C<sup>+</sup>(H<sup>-</sup>)<sub>3</sub>, y si X es monoatómico, X<sup>+</sup>(CN)<sup>-</sup> comparado con X—C<sup>+</sup>(H<sup>-</sup>)<sub>3</sub>.

De acuerdo con estas fórmulas, en ambas comparaciones se trata de una diferencia con relación a la cuantización, y en el segundo caso, en diferentes signos de la carga de X, p. ej.: el Br<sup>+</sup>(CN)<sup>-</sup> comparado con el Br—C<sup>+</sup>(H<sup>-</sup>)<sub>3</sub>. La diferencia en la polaridad se muestra claramente allí dentro, en que el valor absoluto de los momentos dipolo  $\mu$  experimentales (Tabla VI) para XCH<sub>3</sub> casi en todos los casos aumenta en serie inversa a la de los cianuros. La serie para XCH<sub>3</sub> es: CH<sub>3</sub>(O), H < I < Br < Cl (1.87); por el contrario para XCN: Cl (2.80) < Br, H < I < CH<sub>3</sub> (3.94).

Para un examen más profundo se anotará lo siguiente. El momento dipolo del CO = C<sup>4+</sup>e<sup>-</sup><sub>10</sub>O<sup>6+</sup> sólo es de 0.1 D; la dirección de este dipolo con base en una nueva correlación (33) de datos espectroscópicos, es C<sup>-</sup> ← O<sup>+</sup>. Esto se puede explicar en la forma siguiente, si se considera al CO formado por la división de la carga nuclear 10<sup>+</sup> dentro de la capa de electrones esférica y simétrica 1<sup>2</sup>S<sup>8</sup> del neón: debido a la mayor atracción ejercida por el O<sup>6+</sup>, la cuantícula 1<sup>2</sup>I<sup>8</sup> resultante está deformada de tal modo que el C<sup>4+</sup> se vuelve el centro de gravedad de una carga de 4.02 electrones, mientras que el O<sup>6+</sup> de una carga de 5.98 electrones. Para el CN debe ser aún más pequeño el momento dipolo y la desviación de los números enteros correspondientes 4 y 5; por consiguiente

en el (CN)<sup>-</sup> que porta una carga en exceso, debe el corazón C<sup>4+</sup> formar el centro de gravedad de 4.5 electrones y el N<sup>5+</sup> de 5.5 electrones\*. Si ahora H<sup>+</sup> penetra en la cuantícula 1<sup>2</sup>I<sup>8</sup> del (CN)<sup>-</sup> entonces toda la nube de electrones es arrastrada hacia el lado del C<sup>4+</sup>, y resulta del momento dipolo del HCN (3.00 D) y de las distancias internucleares conocidas, el valor  $p = 0.38$  (Tabla VI) para el grado de polaridad del H<sup>+</sup>(CN)<sup>-</sup>.

Esta explicación del momento dipolo del HCN difiere en principio de la ordinaria que usa el incremento aditivo vectorial, que se asigna a determinados enlaces covalentes. Para los enlaces C<sup>+</sup> ≡ N<sup>-</sup> y C—H se encuentran los valores 3.5 y 0.4 D respectivamente (C. P. SMYTH, l. c.). Si se eligen para este último momento los signos allí indicados como H—C<sup>+</sup> ≡ N<sup>-</sup>, entonces resulta el momento total 3.1 que está muy cerca del valor experimental 3.00. Con base en el valor dado por C. P. SMYTH (l. c.) de 1.2 para el I—C<sup>+</sup> debería al revés esperarse para el I—C<sup>+</sup> ≡ N<sup>-</sup> el momento 3.5 - 1.2 = 2.3 que difiere bastante del valor experimental de 3.71. Aquí también la formulación cuanticular conduce a una explicación física, satisfactoria.

La fórmula X<sup>+</sup>(CN)<sup>-</sup> para los cianuros de halógeno permite esperar que el (CN)<sup>-</sup> estará muy polarizado por el I<sup>+</sup> = (I<sup>+</sup>)<sup>5</sup>, ya que la energía de adición de un electrón al I<sup>+</sup> (10.4 eV) es mayor aún que la del Tl<sup>+</sup> (6.1 eV). En realidad el grado de polaridad del I<sup>+</sup>(CN)<sup>-</sup>,  $p = 0.30$  (Tabla VI), es menor que para las moléculas de los halogenuros y hasta las del Tl<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> (0.37, Capítulo III, 2).

En el Br<sup>+</sup>(CN)<sup>-</sup> y en el Cl<sup>+</sup>(CN)<sup>-</sup> son los iones positivos más pequeños que I<sup>+</sup> y ejercen una acción de atracción más fuerte sobre un electrón (11.8 ó 13.0 eV). Por consiguiente los valores calculados de  $p$  (0.258 ó 0.264) para esas moléculas, en la Tabla VI, son inferiores que los del I<sup>+</sup>(CN)<sup>-</sup> ( $p = 0.300$ ). Que la gradación esperada no aparece en los valores experimentales, podría depender del hecho de que las medidas del dipolo se efectuaron en parte en estado gaseoso (ClCN), y en parte en solución bencénica (BrCN y ICN).

Los grados de polaridad del H<sup>+</sup>(CN)<sup>-</sup> y del (H<sub>3</sub>C)<sup>+</sup>(CN)<sup>-</sup> no se pueden comparar mutuamente, en forma tan sencilla, con los de los cianuros de halógenos. Para los fines de la presente discusión basta manifestar lo siguiente. Las series en que los cinco cianuros muestran valores ascendentes, con relación al momento dipolo es Cl < (Br, H) < I < H<sub>3</sub>C, y por el contrario para el grado de polaridad es (Br, Cl) < I < (H, H<sub>3</sub>C). Los pares entre paréntesis (p. ej.: BrCN y HCN

\* Con base en este cuadro y en el principio de que la carga de  $n$  electrones ejerce hacia afuera una acción más débil que la carga  $n^+$  del núcleo, se puede hasta explicar, por qué en la molécula del ácido cianhídrico la distribución nuclear es HCN y no CNH.

con relación al momento dipolo) difieren muy poco uno de otro.

Para los halogenuros de metilo  $H_3CX$ , para el enlace C-Halógeno "normal" así como para los halogenuros de hidrógeno ( $2e$ ) crecen los valores de  $\mu$  y de  $p$  en la serie  $I < Br < Cl$  es decir al revés que para los cianuros y para las distancias internucleares C-Halógeno. Con base en la fórmula cuantícula  $(H^-)_3 C^+X^-$  se aclara esta gradación de los valores  $\mu$ , en forma análoga que para  $H^+X^-$ , por la fuerte polarizabilidad ascendente del Cl al I (Refracción 9 ó 19  $cm^3$ ).

Finalmente los derivados  $XC_2H$  del acetileno muestran valores  $\mu$  bajos, con la que a primera vista parece singular gradación Br (0.0 < Cl (0.44) <  $H_3C$  (0.75 D). Sin embargo y con base en la fórmula  $X^+(CC)^2-H^+$  se puede considerar el momento dipolo medido, como diferencia entre los dipolos  $X^+(CC)^-$  y  $(CC)^-H^+$ , que obran opuestos. Si en una primera aproximación se considera que los momentos dipolo  $X^+(CC)^-$  y  $X^+(CN)^-$  sean iguales, entonces resulta (Tabla VII) la siguiente comparación entre los valores absolutos medidos para los acetiluros y los momentos calculados de los cianuros.

Los cuatro valores absolutos de los momentos dipolo calculados muestran la misma singular gradación que los tres valores medidos, y los momentos correspondientes se desvían en promedio sólo alrededor de  $\pm 0.16$  D. Por esto parece adecuado dar en la columna "deducido" la dirección del dipolo de los tres acetiluros medidos, y la dirección así como el valor aproximado del momento aún desconocido del  $IC_2H$ . Se deja a la investigación posterior, el comprobar hasta dónde deben atribuirse a la diferente polarizabilidad por un lado, del  $(CC)^2-$  y del  $(CN)^-$ , y por otro lado a las diferentes condiciones de medida, las pequeñas desviaciones entre los valores "calculados" y los "medidos" de la Tabla VII.

## VI. CLASES DE ENLACES ENTRE EL CARBONO Y EL OXÍGENO

### 1.—Grupo carbonilo.

En el Capítulo IV se justificaron las formulaciones cuantitculares  $C^+H^-$  y  $B^3+H^-$  para el  $C_2H_4$  (Tabla I y para el  $B_2H_6$  (Tabla III) en lugar de los enlaces covalentes C:H y B:H, es decir, en lugar de la cuantización molecular  $C^+e^-_2 H^+$  y  $Be^-_2 H^+$ . Por motivos similares es recomendable en la Tabla II sustituir la fórmula P.  $C^+e^-_4 O^{2+}$  en el  $CO_2$  y en el  $CO_3^{2-}$  por la fórmula cuantícula más sencilla  $C^+O^{2-}$ .

Con esto, ambos elementos adquieren una configuración parecida al neón. Además cuando en el  $CO_2 = C^+(O^{2-})_2$  adiciona un  $O^{2-}$  (Capítulo II, 4) todos los tres oxígenos en el  $CO_3^{2-} = C^+(O^{2-})_3$  re-

TABLA VII.—COMPARACIÓN DE LOS MOMENTOS DIPOLO DE LOS ACETILUROS MEDIDOS EXPERIMENTALMENTE (EN D), CON LOS CALCULADOS DE LOS CIANUROS.

X	XCN .HCN calculado*	Experimental	deducido*
Cl C <sub>2</sub> H	2,80 - 3,00 = -0,20	[0,44]	-0,44
Br C <sub>2</sub> H	2,94 - 3,00 = -0,06	[0,0 ]	0,0
J C <sub>2</sub> H	3,71 - 3,00 = +0,71	-	+0,8
H <sub>3</sub> C C <sub>2</sub> H	3,94 - 3,00 = +0,94	[0,75]	+0,75

\* El signo de X relativo a H.

sultan iguales, sin necesidad de asumir un cambio discontinuo en la cuantización.

En concordancia con el principio de repulsión (Capítulo III, 5) el  $CO_2$  es lineal, el  $CO_3^{2-}$  es triangular y la distancia C...O es en el último (1.30 Å) mayor que en el primero (1.16). Por consiguiente el apretamiento continuo de la configuración electrónica del  $O^{2-} = (O^{6+})^{2s}$  en el fuerte campo del  $C^+$  es especialmente pronunciado en el  $CO_2$ , como se infiere del pequeño valor  $R^{p_0}O^{2-} = 3.34 cm^3$  (Capítulo III, 4).

Con este ejemplo llega a su fin la discusión sobre la formulación cuantícula, que tiene por objeto aclarar las dificultades ponderadas en el Capítulo II de la T.E.V. y de la T.P.O. En lo que sigue sólo se podrán discutir aún, brevemente, algunas aplicaciones adicionales y puntos de vista. Para el formaldehído cuya fórmula  $(H^-)_2C = O$  es inobjetable desde el punto de vista de la T.E.V. resulta forzosamente la fórmula cuanticular  $(H^-)_2C^+O^{2-}$ , que se aplica para consideraciones dipolares en la forma  $(H^-)_2^{2+}C^{2+}O^{2-}$ . Como el ángulo HCH en la molécula plana es de unos 120° su momento dipolo de 2.27 D representa la diferencia entre el momento  $C \rightarrow O$  y las proyecciones de los dos dipolos  $H \leftarrow C$  que actúan en dirección contraria. Si en una primera aproximación, no se toma en cuenta el momento  $H \leftarrow C$  (0.4 D [?] Capítulo V, relativamente pequeño y que no se conoce con seguridad, resulta para el grado de polaridad en la dirección  $C^{2+} \rightarrow O^{2-}$  en el formaldehído, el vapor  $p > 2.3 / (2 \cdot 4.80 \cdot 1.21) = 0.20$ , en donde  $1.21 \pm 0.01$  Å es la distancia internuclear C-O. La distancia es aquí mayor que en el  $CO_2$  (1.161), porque el  $C^+$  está más fuertemente cernido y por lo tanto ejerce una fuerza de atracción más débil que por el segundo  $O^{2-}$  en el  $CO_2$ .



## 2.—El monóxido de carbono y el BF isoelectrónico.

El comportamiento del CO, el compuesto más sencillo del carbono que existen en condiciones normales, no corresponde ni a la fórmula  $>C=O$  ni a la fórmula  $e_2C^+O^{2-}$ . Sin embargo, justifica el parecido de las propiedades físicas del CO con el  $N_2$  isoelectrónico las cuantizaciones análogas  $C^+(10e^-)$   $O^{6+}$  y  $N^{5+}(10e^-)N^{5+}$  (Capítulo IV, 5). Se mostrará aquí que las pequeñas diferencias en el comportamiento de estas dos moléculas se pueden atribuir a la diferencia de carga de los corazones. Como la distribución de las cargas en los corazones es menos simétrica en el CO que en el  $N_2$  debería esperarse por esto y con base en el principio formulado en el Capítulo IV, 4, que en el CO los electrones estuvieron unidos con menor fuerza y por su parte atan con menor rigidez a los corazones; que por otra parte las fuerzas intermoleculares para el CO sean más fuertes que para el  $N_2$ . Estas suposiciones se comprueban en todos sus puntos en la Tabla VIII. Las flechas muestran la dirección del crecimiento de las cifras, y en efecto, con el aumento de las fuerzas intermoleculares disminuye la distancia internuclear  $r$ , pero aumenta la constante de fuerza  $k$  de las oscilaciones intramoleculares. La columna 7 da el calor de vaporización.

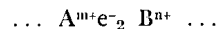
La molécula BF sólo se conoce por su espectro, ya que probablemente no se ha podido aislar químicamente debido a su alta reactividad. La diferencia, que con esto se ha hecho probable, de la estructura electrónica del BF de los inertes  $N_2$  y CO resulta de lo siguiente. En primer lugar el debilitamiento del enlace intramolecular es más marcada en el paso del CO al BF (que se indica en la Tabla VIII por el grueso de las flechas), que en el paso del  $N_2$  al CO. En segundo lugar en la Fig. 1 (Capítulo IV, 5) en la serie de las moléculas BN, BO, BF, (B; Ne) no aparece ningún mínimo de la distancia internuclear para el número total de 10 electrones de valencia (BF). En tercer lugar la gran diferencia entre las fuerzas de campo de los corazones  $B^{3+}$  y  $F^{7+}$  y el hecho de que el  $F^{7+}$  solo, se puede rodear con las cuantículas estables  $2s$ , permiten esperar para BF la estructura electrónica  $e_2B^{3+}F^-$ . Llevaría muy lejos, el apoyar esta estructura también por medio de las consideraciones de los estados de excitación del  $N_2$ , del CO y del BF, y sólo se recalcará la siguiente importancia fundamental de este ejemplo: una suficiente fuerte deformación unilateral de un sistema electrónico,  $B^{3+}10e^-F^{7+}$ , puede conducir a un cambio discontinuo de la configuración cuanta.

## VII. DIFERENTES CLASES DE CUANTÍCULAS BI Y MULTINUCLEARES

## 1.—Dos electrones, dos corazones.

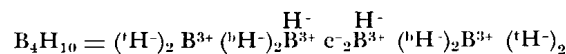
Los siguientes dos factores son especialmente importantes en las consideraciones de la estructura electrónica y de las propiedades de las moléculas en los Capítulos IV al VI: primero, la subdivisión de los electrones de valencia en grupos cuantizados, determinados; segundo, las fuerzas eléctricas de atracción y de repulsión dentro y entre esas cuantículas así como los centros correspondientes. La distinción usual entre enlace iónico y enlace covalente se basa, según esto, en la clase de cuantización de los electrones. En el ejemplo más sencillo de moléculas diatómicas uni-univalentes los electrones en  $A^+B^-$  están cuantizados con respecto a los corazones sencillos de A y B, mientras que el  $e_2$  en  $A^+e_2B^+$  está cuantizado respecto a los dos corazones  $A^+$  y  $B^+$ .

Si se asume que en estado base de una molécula determinada existe una u otra clase de cuantización, los diferentes grados de polaridad se pueden adscribir: para el enlace iónico, a la polarización recíproca (deformación continua) de  $A^+$  y  $B^-$ ; para el enlace covalente, a una distribución asimétrica de la carga del  $e_2$  debido a las diferentes fuerzas de campo de  $A^+$  y  $B^+$ . Cuando el campo de  $B^+$  es considerablemente más fuerte que el de  $A^+$ , se puede esperar que la configuración  $A^+e_2B^+$  sea menos estable que  $A^+B^-$ . Una interpretación similar es válida cuando los corazones llevan cargas múltiples, en donde el enlace covalente se formularía como:



En efecto en el caso anterior y en muchos casos en que generalmente se toma el enlace por  $e_2$ , se da la preferencia, por diferentes motivos a las fórmulas en que aparecen iones más o menos deformados.

En la elección de una formulación C, es recomendable evitar un mero esquematismo. Ni el  $B_2H_6 = (B^{3+})_2 (H^-)_6$  ni el  $CO = C^+(10e^-)O^{6+}$  contienen el enlace  $e_2$ . Sin embargo aparece esta última en



(sobre los símbolos  $b$  y  $t$  véase la Tabla III) así como en  $H_3BCO = (H^-)_3 B^{3+} e_2 C^+ O^{2-}$ . Las fuer-

zas de campo del  $B^{3+}$  y del  $C^{4+}$  difieren muy poco. Sin embargo, aquí también falla la T. E. V., ya que los números de valencias son incorrectos para B en las tres fórmulas  $(H^-)_3B = C = O$ ,  $(H^-)_3 - B - C \equiv O$  y  $(H^-)_3B - C \equiv O$ , para el O y el C en cada una de estas fórmulas.

cuánticas estabilizadas  $C^{4+} N^{5-}$  o  $H^+$ ,  $C^{4+}$ ,  $C^{4+}$ , ni cuando la carga del corazón  $N^{5+}$  se divide en las del  $C^{4+}$  y del  $H^+$ .

Este comportamiento se debe al hecho de que el campo de un protón es considerablemente más débil al de dos centros cargados más alto. En la

TABLA VIII.—COMPARACIÓN DE LA LAXITUD DE LA CAPA ELECTRÓNICA (COLUMNA 3) Y DE LAS FUERZAS INTERMOLECULARES (6, 7) PARA EL  $N_2$  Y EL  $CO$ , ASÍ COMO PARA LAS INTRAMOLECULARES (4,5) TAMBIÉN PARA EL  $BF$ .

1	2	3	4	5	6	7
Molécula	Fórmula Q	$R_D$ (cm <sup>3</sup> )	$r$ (Å) <sup>22</sup>	K (milidinas/Å) <sup>23a</sup>	P. e. (°K)	cal/mole
$N_2$	$N^{5+}(10e^-)N^{5+}$	4,39	1,097	23,0	77,6	1334
$CO$	$C^{4+}(10e^-)O^{6+}$	4,89	1,128	19,0	81,2	1412
$BF$	$(e^-)_2B^{3+}F^-$	-	1,262	7,97	-	-

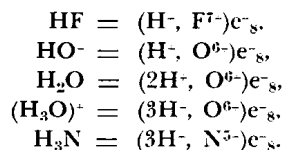
## 2.—Dos electrones, dos o tres protones.

En los Capítulos IV, 1 y 2, la sustitución de las fórmulas  $B^{3+}e^-_2H^+$  y  $C^{4+}e^-_2H^+$  por  $B^{3+}H$  o  $C^{4+}H$  se basó en el hecho de que el  $H^+$  a diferencia del  $B^{3+}$  y del  $C^{4+}$  no posee de por sí electrones. Una circunstancia especial resulta cuando el  $e^-_2$  se combina sucesivamente sólo con protones a  $H^- = H^+e^-_2$ ,  $H_2 = 2H^+e^-_2$  y  $H_3^+ = 3H^+e^-_2$ . Aquí son de importancia las siguientes energías de enlace (kcal/mole): 16 ( $H + e^-$ ), 399 ( $H^- + H^+$ ), 92 ( $H_2 + H^+$ ) (34). En el estado base de  $H^-$  ya existe el estado cuanta atómico más bajo posible ( $H^+$ )  $1^2$ , de modo que la penetración adicional de uno o dos  $H^+$  únicamente conduce a un apretamiento de la cuántica  $e^-_2$  uniforme. Este apretamiento se manifiesta en una disminución de la refracción molar (en cm<sup>3</sup>) de 37 para el  $H^-$  hasta 2.1 para el  $H_2$ . Como en el  $H_2$  los dos protones desempeñan el mismo papel, está justificado formular (35) estas moléculas como  $(H^+)I^2(H^+)$  y de acuerdo con esto el  $H_3^+$  como  $(3H^+)I^2$ , es decir con una cuántica molecular  $e^-_2$  de dos núcleos o de tres núcleos.

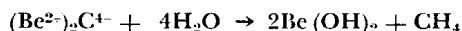
## 3.—El papel de los protones en las cuánticas polielectrónicas.

En los Capítulos IV, 5 y V, se correlacionaron mutuamente las propiedades del  $CN^-$ ,  $HCN$ ,  $(HCC)^-$  y  $HCCH$ , suponiendo en todos estos casos la existencia de la misma clase de cuántica  $e^-_{10}$ . Es decir, que no se efectúa ningún cambio discontinuo de la cuantización, ni por la introducción de un protón en éste por los corazones de

misma forma se puede explicar el comportamiento de la siguiente serie de moléculas y iones:



Por ej.: la refracción molar se modifica en la forma que es de esperarse con base, ya sea en la acción del campo, que ejerce el  $H^-$  sobre una determinada configuración electrónica, o en la influencia que tiene dentro de una de ellas la división del núcleo ( $2c, b, i$ ). Como el átomo  $Ne = (Ne^{8-}) 2^8$  también se acomoda en esta serie, parece conveniente, utilizar también para la cuántica  $e^-_8$  en las moléculas, el símbolo de la cuantización atómica  $2^8$ . Si se escribe (21), p. ej.:  $H_3N = (3H^-, N^{5+})2^8$ , entonces tiene el siguiente significado. La cuántica  $N^{3-} = (N^{5-}) 2^8$  es en sí inestable, pero puede estabilizarse por el campo relativamente débil de tres iones alcalinos. Si penetran después tres  $H^+$ , entonces permanece intacto el grupo  $2^8 H^-$  aunque cada  $H^+$  tiene la tendencia a formar el



la molécula  $CH_4$  difiere de  $H_3N$  en que el campo del  $C^{4+}$  es más débil que el del  $N^{5+}$  y que el  $4H^+$ , en lugar del  $3H^+$ , compete con el corazón de mayor carga. Por consiguiente es más difícil decidir con base en el comportamiento del metano cuál de las dos formulaciones posibles es la correcta

(4<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>)<sup>2s</sup> ó C<sup>+</sup>(H<sup>-</sup>)<sub>4</sub>. En otra parte (2i, p, q.) se han dado las razones para preferir a la última fórmula.

La dependencia de la dirección de la polaridad, C-H<sup>+</sup> o C<sup>+</sup>H<sup>-</sup> del número relativo de C y H en la molécula se muestra en los ejemplos H<sup>+</sup>(CC)<sup>2-</sup>H<sup>+</sup> contra (H<sup>-</sup>)<sub>2</sub>C<sup>+</sup>C<sup>+</sup>C<sup>+</sup>(H<sup>-</sup>)<sub>2</sub>. Esta comparación así como la del Br<sup>+</sup>(CN)<sup>-</sup> contra el Br<sup>-</sup>(CN)-C<sup>+</sup>(H<sup>-</sup>)<sub>3</sub> (Tabla VI) demuestra que ni aun en sentido cualitativo tiene significado (23, 36) una tabla de determinadas "electronegativas de los elementos (13).

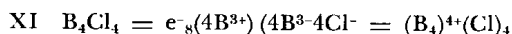
4.—*Cuántulas polielectrónicas y varios corazones del boro.*

En los dos últimos capítulos se ha hablado de que si los protones desempeñan en la cuántula un papel singular es porque no poseen electrones propios. El corazón B<sup>3+</sup> muestra otro comportamiento único: conformación espacial muy regulada de 4, 6, 8 ó 12 de estos corazones aparecen como partes de moléculas y cristales. Se ha expresado la suposición (2v, w) de que estos grupos B<sub>n</sub> están ligados por cuántulas polielectrónicas (e<sup>-</sup>)<sub>3n-x</sub> uniformes, y forman componentes cargados de moléculas y cristales.

El compuesto B<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>, descubierto recientemente (37a), es el ejemplo más sencillo de este tipo, y por eso el más claro.

La posición de los núcleos dentro de las moléculas, estudiada en el cristal (37b) se puede describir en la forma siguiente. Los cuatro B se encuentran en las esquinas de un tetraedro casi regular, con una distancia internuclear B—B promedio, de 1.70 Å. Vecino de cada B está un Cl a una distancia de 1.70 Å. Los cuatro Cl forman también un tetraedro casi regular con una distancia internuclear Cl—Cl promedio, de 4.49 Å. El acompañamiento de cada B con un Cl muestra la atracción recíproca, mientras que la posición tetraédrica de partículas iguales indica su repulsión.

Para la formulación de la estructura electrónica es conveniente partir del estado cuanta de cuatro Cl<sup>-</sup>. Entonces quedan ocho electrones para ligar a los cuatro B<sup>3+</sup>. Como en el tetraedro se encuentran seis distancias B—B iguales, resultaría para enlace de dos corazones el número irracional de 4/3 de electrones por "enlace". Por eso hay que considerar al 8e<sup>-</sup> como un octete-cuántula que está cuantizado con respecto a cuatro corazones y así se llega a la fórmula XI.



Los cuatro B<sup>3+</sup> sostienen juntos la cuántula

e<sup>-</sup><sub>8</sub> y el centro de gravedad eléctrico del último se encuentra en el centro del tetraedro formado por los cuatro B<sup>3+</sup>. La atracción ejercida por los ocho electrones vence, por lo menos en parte, la repulsión que actúa entre ellos. No es probable que el catión con cuatro núcleos (B<sub>4</sub>)<sup>4+</sup> sea en sí, estable. Sin embargo puede existir en el B<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>, ya que su ligadura con los cuatro Cl<sup>-</sup> debe estar acompañada de una fuerte polarización de estos aniones, y esto también contribuye a vencer la repulsión entre los cuatro B<sup>3+</sup> (38).

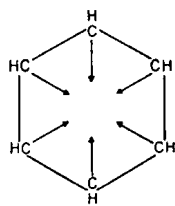
Parece admisible, aplicar la idea de las cuántulas polielectrónicas para la explicación del enlace también en algunos de los otros grupos B<sub>n</sub>. (24). Naturalmente que con el aumento de n crecen las dificultades de una conexión inequívoca de una estructura elegida con el comportamiento del compuesto correspondiente. Por eso sólo se señalará aquí, que la existencia de tales cuántulas polinucleares, precisamente en el boro, se debe a que este elemento está muy retirado del Ne en el sistema periódico, para formar el ión B<sup>3+</sup>. Aunque la posición del carbono en este sentido, es un poco mejor, y el C<sub>4</sub><sup>-</sup> se puede estabilizar por medio de cationes suficientemente fuertes, aparecen en cierta forma en los anillos aromáticos una especie de cuántulas polielectrónicas multinucleares como se mostrará en la siguiente Sección.

5.—*Anillos aromáticos.*

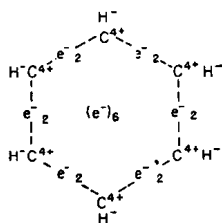
La primera y más seria dificultad que encontró la T. E. V. fue la formulación del benzol. Un sistema que sólo conocía enlaces sencillos, dobles, y triples, entre átomos vecinos, condujo a la estructura de KEKULÉ (1865) con tres enlaces sencillos y tres enlaces dobles. Es bien sabido que esta formulación no está de acuerdo con las propiedades del C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> y de sus derivados. De los diferentes intentos para aclarar esta contradicción, en tiempos pre-electrónicos, parecen acercarse más al centro del problema la fórmula central (XII) de H. E. ARMSTRONG (1887) y una similar de A. v. BAEYER (1888). Como el carácter aromático es extraño a los cuerpos grasos, fue necesario expresar esto por medio de una clase especial de enlace. Es una muestra de previsión, el haber sospechado esta peculiaridad en que la cuarta valencia de cada uno de los seis átomos de carbono no está saturada por ningún otro átomo, sino que está relacionada con el anillo total.

Estas ideas encontraron una explicación física en la teoría de las orbitales moleculares, cuando E. HÜCKEL (1930) propuso a seis electrones π como el grupo responsable del carácter aromático (1).

Se señala también a estos electrones como deslocalizados, para distinguirlos de aquellos que enlazan a dos átomos vecinos (véase COULSON, Nota\* en el Capítulo I). Puntos de vista análogos condujeron (2w) para el benzol, a la fórmula cuantícula XIII. Además de las cuantículas atómicas (mononucleares)  $C^{4+}$  y  $H^{-}$ , contienen dos clases de cuantículas moleculares: seis  $e_{-2}$ , cada una cuantizada con relación a dos corazones  $C^{4+}$  vecinos; y

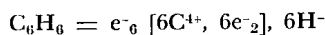


XII

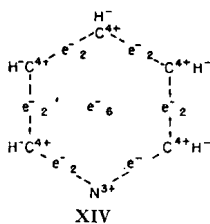


XIII

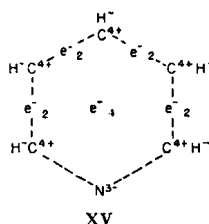
una cuantícula  $e_{-6}$ , cauntizada con relación a los seis corazones  $C^{4+}$ . Mientras que las acciones de las fuerzas en el grupo  $e_{-6}$  ( $6C^{4+}$ ), consideradas para ellas solas, son análogas a las del grupo tetraédrico  $e_{-8}$  ( $4B^{3+}$ ) en la fórmula XI, la colocación en un plano de los corazones del benzol debe estar bastante influenciada por el hecho de que los seis  $C^{4+}$  y los seis  $e_{-2}$  están ligados unos a otros. Estas consideraciones se expresan en la fórmula



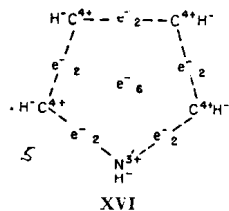
HÜCKEL ha considerado también característico un grupo de seis electrones para las moléculas de



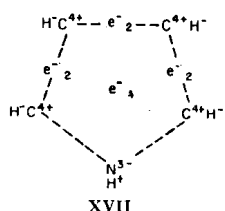
XIV



XV



XVI

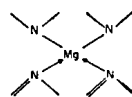


XVII

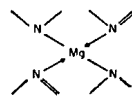
carácter aromático que contienen anillos heterocíclicos con seis o cinco átomos. De acuerdo con esto se puede expresar la formulación cuantícula de

la piridina por la fórmula XIV, y la del pirrol por la XV.

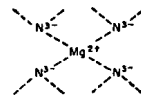
Sin embargo, cuando el anillo contiene N, O, ó S, por diversos motivos deberá tomarse en consideración una estructura alternativa. La piridina posee un momento dipolo considerable,  $\mu = 2.2$  D y es incierto si esto puede estar condicionado por la insignificante modificación en la distribución de la carga al sustituir el  $C^{4+}H^{-}$  en el benzol (XIII) por el  $N^{3+} = N^{5+}e_{-2}$  (XIV). En el pirrol ( $\mu = 1.8$  D) se puede sustituir por átomos metálicos, el H del grupo NH, y la formulación  $e_{-2} N^{5+} e_{-2}$  (XVI) expresa esto en forma menos satisfactoria que la formulación  $(HN)^{2-} = (H^+, N^{5+})e_{-8}$  (XVII). En la estructura E. V. de la clorofila, los alrededores del Mg se representan por las fórmulas "mesómeras" XVIIIa y b (39). Según ellas el  $Mg^{2+}$  estaría enlazado a los átomos de nitrógeno de dos anillos de pirrol, pero por medio de flechas (enlaces semipolares ?) a los dos N restantes. Sin embargo si se toma en cuenta que se debe consi-



XVIIIa



XVIIIb



XIX

derar como igual la clase de enlace con los cuatro N y que indudablemente el estado cuanta del magnesio es  $Mg^{2+}$ , entonces se llega a la fórmula C.XIX, que permite reconocer inmediatamente la naturaleza eléctrica del enlace y que no exige ninguna "mesomería". La suposición de que el nitrógeno se encuentra en la configuración  $N^{3-}$  del tipo neón (y no como  $N^{-}$ ), es sostenida por el hecho de que en el cúbico  $Mg_3N_2 = (Mg^{2+})_3(N^{3-})_2$  el número de coordinación del Mg con relación al N, también es cuatro.

Todas estas consideraciones conducen a la pregunta, de si no deben preferirse las fórmulas XV y XVII para la piridina y el pirrol, a las fórmulas XIV y XVI. Sin tratar de llegar aquí a una decisión, se puede mencionar que en XV y XVII la cuantícula asignada al anillo en lugar de seis sólo contiene cuatro electrones. Esto parece también razonable, porque la estabilización de la cuantícula central por los grupos positivos  $(CH)^{3+}$  será más influenciada por la acción de repulsión de la carga concentrada del  $N^{3-}$  en la piridina (XV) que por el grupo correspondiente  $e_{-2}(CH)^{3+}e_{-2}$  en el benzol (XIII). En el pirrol obra en la misma dirección el menor número de los grupos  $(CH)^{3+}$ .

La fórmula XIII permite explicar directamente la sustitución del H en el benzol por un grupo

negativo, p. ej.:  $H^- \rightarrow Cl^-$ . En el caso de sustitución por un grupo positivo p. ej.:  $NO_2$ , hay dos posibilidades. La nitración procede o bien de acuerdo con el esquema  $C^+H^- + NO_2 \rightarrow C^+e_2N^{5+}(O^{2-})_2 + H$ , o la estructura electrónica sufre un cambio profundo, que ocasiona una alteración del signo de la carga en el anillo. De acuerdo con esto, la posición sustituida en el nitrobenzol debería formularse como  $C^+N^{5+}(O^{2-})_2$ , cada una de las dos posiciones *orto* y la posición *para* como  $(CH)^{3+} = C^+H^-$ , y cada una de las dos posiciones *meta* como  $(CH)^{3-} = (C^+, H^-)e^-_8$ . Es evidente que esta, aparentemente extrema forma de la antigua idea de polaridad alternante, permite explicar en forma especialmente sencilla el efecto de orientación de grupos fuertemente polares en las sustituciones en el anillo del benzol.

La recientemente descubierta alternación de los incrementos refractométricos de los grupos  $CH_2$  en cadenas de alquilo que están ligadas a corazonces fuertemente polares ( $2n, o, p$ ) ha conducido a la idea de que en tales cadenas existe la configuración electrónica  $\dots (CH_2)^{2+}(CH_2)^{2-}(CH_2)^{2+}\dots$  en lugar de la normal  $\dots (CH_2)^{+2}e_2(CH_2)^{2+}e_2\dots$ . Los argumentos esgrimidos en contra de la idea de las polaridades variables (de 1923 a 1930) no los encontró LEWIN (2o) como generalmente justificados. La existencia de una determinada polaridad aun en los hidrocarburos saturados, ha sido demostrada últimamente por la identificación de un momento dipolo de  $0.13 \pm 0.01$  D para el *iso*-butano (2u, 40) y el *iso*-pentano (2u).

Finalmente se hace notar que en las consideraciones arriba citadas sobre el benzol y sustancias análogas no se trajeron a colación la "mesomería", o la "resonancia" aunque las sustancias aromáticas representan el ejemplo clásico para la aplicación de estos conceptos (1, 7, 13). Ya en el Capítulo II, 5 se demostró que no son válidas las dos razones para creer que es necesario usar estructuras múltiples con el objeto de representar adecuadamente la simetría de determinadas sustancias. Por un lado en muchos lugares de la bibliografía, se utilizan en la misma fórmula enlaces clásicos de valencia y cargas eléctricas, aunque representan dos principios irreconciliables del enlace, o sea la saturación contra el cribado. Por otra parte, se sigue aceptando erróneamente de acuerdo con la T. P. O. que un par de electrones compartido, pertenece totalmente a cada uno de los átomos enlazados, y que pueden completar la capa exterior de ambos átomos para formar un octete estable.

Por lo que respecta al benzol, ya KEKULÉ había sido llevado por la simetría incorrecta de la

estructura propuesta por él, a la hipótesis de la oscilación, que no es satisfactoria. La búsqueda para un conducto mejor duró varias décadas. La moderna resurrección de la estructura de KEKULÉ se basa en la convicción de que la mecánica ondulatoria justifica al químico a escribir doble enlace para una sustancia en que experimentalmente no se pueden identificar dobles enlaces, suponiendo que él elija dos o más posiciones espaciales fijas, para los electrones correspondientes. En contra de esto, hay que recordar que de acuerdo con la mecánica ondulatoria aun para el electrón en el estado base del átomo de hidrógeno conduce a un cuadro en que el electrón cubre un número *infinitamente* grande de posiciones, que sin embargo para todos los fines prácticos se resumen en la fórmula singular  $(H^+)I^1$ . Si en el caso de una clase de molécula uniforme se llega a una fórmula que exige una contrafórmula "mesómera", entonces estima esto el autor, como un indicio suficiente de que está involucrada en la consideración una suposición errónea, o por lo menos inadecuada, independientemente de que se hayan empleado enlaces clásicos de valencia, exclusivamente pares de electrones, o cuantículas.

## BIBLIOGRAFÍA

- HÜCKEL, E., *Z. Elektrochem.* **61**, 866-90, pág. 873 (1957).
- El término "cuantícula" se usó por primera vez en 1943 y trata de enfatizar el punto esencial (de cuantización definida) de los puntos de vista desarrollados por el autor FAJANS y sus colaboradores desde 1919. Sólo se puede citar aquí una parte de las publicaciones involucradas. En la bibliografía citada en *f, i, y p* se puede encontrar bibliografía de otros trabajos. Véase también 14b.
  - FAJANS, K., *Ber. dtsh. chem. Ges.* **53**, 643 (1920); **55**, 2826 (1922).
  - FAJANS, K., *Z. Physik. Chem.* **99**, 395 (1921).
  - FAJANS, K. y G. JOOS, *Z. Physik* **23**, 1 (1924).
  - FAJANS, K. y C. A. KNORR, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **59**, 249 (1926).
  - FAJANS, K., *Z. Elektrochem.* **34**, 502 (1928).
  - FAJANS, K., *Radioelements and Isotopes. Chemical Forces and Optical Properties of Substances*, Mc Graw Hill Book Co., Nueva York, 1931.
  - FAJANS, K. y N. BAUER, *J. Chem. Physics* **10**, 415 (1942).
  - FAJANS, K., *J. Chem. Physics* **10**, 759, 760, 761 (1942).
  - BAUER, N. y FAJANS, K., *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 3023 (1942).
  - FAJANS, K., Detroit Meeting, Amer. Chem. Soc., abril de 1943.
  - FAJANS, K. y T. BERLIN, *Physic. Rev.* **63**, 309, 399 (1943).
  - BERLIN, T., Dissertation, University of Michigan, 1944; University Microfilms N° 1041.
  - FAJANS, K., *Amer. Mineralogist* **32**, 97, 100 (1947).
  - FAJANS, K., *Chem. Eng. News* **27**, 900 (1949).

- o) Disertaciones de la Universidad de Michigan: COOK, B. E. (1948), ROBINS E. JR. (1949), LEWIN, S. Z. (1950); University Microfilms Nos. 1171, 2452 y 3525.
- p) FAJANS, K., *Physical Methods of Organic Chemistry*, Publicado por A. Weissberger, Interscience Publishers. 2ª Edición. Nueva York, 1949, págs. 1162, 77. 3ª edición, 1960, págs. 1169-1211.
- q) FAJANS, K., *Ceram. Age* 54, 288 (1949).
- r) FAJANS, K., *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 4335 (1950).
- s) FAJANS, K., *J. Physik. Chem.* 55, 1107 (1951).
- t) BERLIN, T., *J. Chem. Physics* 19, 208 (1951).
- u) Disertaciones de la Universidad de Michigan: HABGOOD (1953), LA ROCHELE, J. A. (1955); University Microfilms Nos. 5039 y 18616.
- v) FAJANS, K., *The Vortex* 15, 66 (1954).
- w) FAJANS, K., *Angew. chem.* 66, 608 (1954).
- x) FAJANS, K., *Physik. Verh.* 5, 95 (1954).
- y) FAJANS, K. y S. MATHIAS, véase S. MATHIAS, *Annals, Acad. Brasil. Ci.* 27, 479 (1955).
- z) FAJANS, K., *Encyclopedia of Chemistry*, Reinhold Publishing Corp. Nueva York, 1957, págs. 763, 803.
3. LOSCHMIDT, J. (1861), *Ostwald's Klassiker der Exakten Wissenschaften*, N° 190 (1913).
4. LEWIS, G. N., *J. Amer. Chem. Soc.* 38, 762 (1916).
5. LEWIS, G. N., *Valence*, The Chemical Catalog Company, Nueva York, 1923.
6. KOSSEL, W., *Ann. Physik* 49, 229 (1916).
7. SYRKIN, B. K. y DYATKINA, M. E., *Structure of Molecules and the Chemical Bond*, Butterworths Scientific Publications, pág. 183, 395-7. Londres. 1950.
8. DILTHEY, W., *Z. angew. Chem.* 34, 596 (1921).
9. a) BELL, R. P. y H. C. LONGUET-HIGGINS, *Proc. Roy. Soc.* 183A, 357 (1945); b) HEDBERG, K. y SCHOMAKER, V. *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 1482 (1951).
10. WIBER, G. E., *Ber. dtsh. chem. Ges.* 69 2816 (1936).
11. MULLIKEN, R. S. *Physic. Rev.* 41, 49 (1932).
12. Empleando estrictamente esta definición en las moléculas  $Li_2 = e_2Li^+ = Li^+e_2$   $Li^+e_2$   $Li^+e_2$   $Li^+e_2$   $I^2$  hay que considerar como cuantículas a los tres grupos individuales de electrones  $I^2$ ,  $e_2$  y  $Li^+$ . Sin embargo, no debe haber equivocación cuando se habla de la cuantícula  $Li^+$ , incluyéndose en este término que el núcleo  $Li^{9+}$  esta cuantizado con relación a sus dos electrones  $I^2$  (véase también el Capítulo IV,2).
13. PAULING, L., *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca (N. Y.), 1939, considera las cantidades  $p$  y  $(1 - p)$  como medidas aproximadas de la contribución relativa de la estructura iónica y covalente, respectivamente, en un híbrido de resonancia.
- 14a) TOWNES, C. H., *et al. Physic. Rev.* 96, 609 (1954); b) LAKATOS, B. Z. *Elektrochem.* 61, 944 (1957).
- 15a) BARRET, A. H. y MANDEL, M., *Physik. Rev.* 109, 1572 (1958); b) BENNEWITZ, H. G. y G. GRÄFF, *Quantum Chemistry Group*, Uppsala University, *Acta Paladaniensia* 84, 1958.
- 16a) BIJVOET, J. M. y K. LONSDALE, *Philos. Mag.* 44 206 (1953); b) WÄLLER, I. y S. O. LUNDQVIST, *Ark. Fysik* 7, 121 (1954).
- 17a) LUNDQUIST, S. O., *Ark. Fysik* 8, 177 (1954); b) LöwDIN, P. O., *Advances in Physics* 5, 1 (1956).
- 18a) FAJANS, K., *J. Chem. Physics* 9, 281 (1941); b) FAJANS, K., *J. Chem. Physics* 9, 378 (1941); c) FAJANS, K., *Z. Kristallogr.* 61, 18 (1925); 66, 321 (1923).
- 19a) MAYER, J. E. y M. MCC. MALTBY, *Z. Physik* 75, 748 (1932); b) VIER, D. T. y J. E. MAYER, *J. Chem. Physics* 12, 28 (1944); c) YAMASHITA, J. y M. KOJIMA, *J. Physic. Soc. Japan* 7, 261 (1952); d) WATSON, R. E., *Physic. Rev.* 111, 1108 (1958).
20. FAJANS, K. y N. J. KREIDL, *J. Amer. Ceramic. Soc.* 31, 105 (1948).
21. VAN WASER, B. J. R., *et al. J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 2719 (1957).
- 21.\* STEWART, G. H. y H. EYRING, *J. Chem. Educat.* 35, 550 (1958).
22. *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. Special Publication N° 11, The Chemical Society, London, 1958. De esta recopilación se han tomado también otros datos geométricos.
- 22.\* FAJANS, K., *Chemical Binding Forces*, notas en micrógrafo del Seminario Shell Development Company, Emeryville Calif. (1953). Contiene numerosas formulaciones de cuantículas.
23. MOFFITT, W., *Proc. Roy. Soc. A200*, 409 (1950). Un tratamiento matemático de  $SO_2$  y  $SO_3$  que se denomina Método de las orbitales moleculares. Se basa en la usual ligadura de valencia con varias formas mesómeras para ambas moléculas.
- 24a) FERGUSON, R. C., *J. Amer. Chem. Soc.* 76, 850 (1954); b) LIDE JR, D. R., D. E. MANN y R. M. FRISTROM, *J. Chem. Physics* 26, 734 (1957).
- 25a) STRECKER, W. y R. SPITALER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 59, 1754 (1926); b) JONES, W. J., W. C. DAVIES y W. J. C. DYKE, *J. Physic. Chem.* 37 583 (1933); c) VOGUEL, J. *Chem. Soc.* 1851 (1948).
- 26a) VAN ARKEL, A. E. y J. H. DE BOER, *Physica* 4, 382 (1924).
- 26b) STOCK, A., *Ber. dtsh. Chem. Ges.* 60, 1039 (1927).
27. PAULING, L., *Proc. Chem. Soc.* 297 (1958).
- 29a) HERZBERG, G., *Spectra of Diatomic Molecules*, 2ª edición; b) HERZBERG, G., *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (1945). Ambos de la Van Nostrand Co, Nueva York.
30. JOHNSTON, W. H., y J. R. ARNOLD, *J. Chem. Physics* 21, 1499 (1953).
31. HERRON, J. T. y V. H. DIBELV, *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 1955 (1960). LEDERLE, E., *Z. Physik. Chem. B.* 17, 362 (1932) y SHERMAN, J., *Chem. Rev.* 11, 94 (1932).
32. LANGMUIR, I., *J. Amer. Chem. Soc.* 41, 868 (1919).
33. ROSENBLUM, B., A. H. NETHERCOT y C. H. TOWNES, *Physic. Rev.*, 109, 400 (1958).
34. HIRSCHFELDER, J. O., *J. Chem. Physics* 6, 795 (1938).
35. LONGUET, H. C.-HIGGINS, *J. Chim. Physique* 46, 275 (1949). EBERHARDT, W. H., B. L. CRAWFORD, JR. y W. N. LIPSCOMB, *J. Chem. Physics* 22, 989 (1954).
36. HÜCKEL, W., *J. prakt. chem.* 5, 105 (1957).
- 37a) URRY, G., T. WARTIK y H. I. SCHLESINGER, *J. Amer. Chem. Soc.* 74, 5809 (1952); b) ATOTI, M. y W. N. LIPSCOMB, *Acta Crystallogr.* 6, 547 (1953).
38. LONGUET, H. C.-HIGGINS, *Quart. Reviews* 11, 121 (1957).
39. *Organic Chemistry*, editada por H. Guillman, 2ª edición. John Wiley & Sons, Nueva York, 1943, pág. 1308.
40. MARGOTT, A. A. y G. BIRNBAUM, *J. Chem. Physics* 24, 1022 (1956).