

QUÍMICA Y MEDIDA:
DE LOS ORÍGENES A LA MINIATURIZACIÓN Y A LA NANOANALÍTICA

AGUSTÍN GARCÍA ASUERO FRSC
(coordinador)

QUÍMICA Y MEDIDA:
DE LOS ORÍGENES A
LA MINIATURIZACIÓN
Y A LA NANOANALÍTICA
(Una perspectiva histórica
de la química analítica)

COLABORACIONES

Sección 5 del capítulo I: “Carl Remigius Fresenius: padre de la química analítica”, por Julia Martín y Agustín G. Asuero

Sección 7 del capítulo II: “La volumetría”, por Purificación Sáez Plaza, Julia Martín y Agustín G. Asuero

Sección 6 del capítulo V: “Ciclodextrinas”, por Julia Martín, Enrique-Jacobo Díaz Montaña y Agustín G. Asuero

Capítulo VI: “LA ESPECIACIÓN SE ABRE CAMINO”, por Julia Martín, Enrique-Jacobo Díaz Montaña y Agustín G. Asuero

Sección 5 del capítulo VII: “Quimiometría a primera vista”, por Julia Martín y Agustín G. Asuero



Sevilla 2022

Colección Ciencias

Núm.: 85

COMITÉ EDITORIAL:

Araceli López Serena

(Directora de la Editorial Universidad de Sevilla)

Elena Leal Abad

(Subdirectora)

Concepción Barrero Rodríguez

Rafael Fernández Chacón

María Gracia García Martín

Ana Ilundáin Larrañeta

María del Pópulo Pablo-Romero Gil-Delgado

Manuel Padilla Cruz

Marta Palenque Sánchez

María Eugenia Petit-Breuilh Sepúlveda

José-Leonardo Ruiz Sánchez

Antonio Tejedor Cabrera

Reservados todos los derechos. Ni la totalidad ni parte de este libro puede reproducirse o transmitirse por ningún procedimiento electrónico o mecánico, incluyendo fotocopia, grabación magnética o cualquier almacenamiento de información y sistema de recuperación, sin permiso escrito de la Editorial Universidad de Sevilla.

Motivo de cubierta: Sir Harry Kroto (1939-2016), Premio Nobel de Química en 1996, mostrando modelos de fullerenos. Crédito: Chemistry World © Anne-Katrin Purkiss. Cortesía de la autora; <<http://www.purkiss-images.eu>>; <https://en.wikipedia.org/wiki/Anne-Katrin_Purkiss>

© Editorial Universidad de Sevilla 2022

C/ Porvenir, 27 - 41013 Sevilla.

Tlfs.: 954 487 447; 954 487 451; Fax: 954 487 443

Correo electrónico: eus4@us.es

Web: <<https://editorial.us.es>>

© Agustín García Asuero (coord.) 2022

© De los textos sus autores, 2022

Impreso en papel ecológico

Impreso en España-Printed in Spain

ISBN 978-84-472-2244-5

Depósito Legal: SE 110-2022

Diseño de cubierta y maquetación: Intergraf

Impresión: Podiprint

*A la “Royal Society of Chemistry” (RSC)
y a la “American Chemical Society” (ACS):*

El conocimiento científico y la divulgación de la ciencia requiere de la existencia de espacios compartidos que permitan afrontar nuevas realidades y retos, como la apuesta que se plasma en esta obra científica y de divulgación, histórica e integradora, en la que se da cobertura a una perspectiva de la química analítica. A ambas sociedades químicas, las más importantes del mundo, nuestra admiración y gratitud. Compartir (los saberes) permite que el proceso de construcción y de creación se lleve a cabo con mucha mayor facilidad. “Pro scientia et humanitate” y “Chemistry for Life”. Se hace camino al andar.

*A la Universidad de Sevilla, en señal de agradecimiento
y de deuda por todo lo recibido.*

A mi mujer y familia, por las largas ausencias.

Agradecimientos

A las Dras. María Ángeles Herrador Morillo, Noelia Tena Pajuelo y Julia Martín Bueno, del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Sevilla, por las sugerencias realizadas tras la lectura del manuscrito y la revisión del texto. La Dra. Julia Martín, coautora, ha prestado una ayuda esencial en la consecución de los permisos para reproducir las tablas y figuras, y en la revisión de la última parte de la obra. A la directora de la Editorial Universidad de Sevilla (EUS), Dra. Araceli López Serena, a la subdirectora Dra. Elena Leal Abad, a D. Daniel Jiménez Sánchez, becario, y a la Unidad Técnica por el interés mostrado en la confección de la obra. Al jefe de servicio D. Antonio Romero Agüero por haberme animado a dar el paso.

A todos los profesionales y académicos con los que hemos mantenido correspondencia en relación con la obra: Anne-Katrin Purkis (photographer of the cover), Dr. Leo Gross (Hochschule Fresenius), Marion Schmidt M.A. (Hochschule Fresenius), Maren Mielck M.A., de la Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V. (GDCh), Erik Moore (University of Minnesota Libraries), Branco Radovinovic (Mettler-Toledo, CH), John Hunter (hijo del fallecido Professor William G. Hunter), Ralf Roletschek (photographer of the geodesic domes), Dr. Antonio Muñoz Fernández (investigador senior en Polimerbio), Professor Andreas Manz (KIST Europe & Saarland University, Saarbrücken, DE), Professor Gary Christian (University of Washington), Professor Jacques Buffle (University of Geneva), Professor Jiri Janata (Georgia Tech, Chemistry and Biochemistry College of Science), Professor John J. Hopfield (Princeton University), Professor Ken Shimizu (University of South Caroline), professor Miroslav Polášek (University Hradec Králově, Czech Republic), profesor Nazario Martín (Universidad Complutense, Madrid), profesor Alejandro César Olivieri (Universidad Nacional del Rosario, Argentina), Profesor Arsenio Muñoz de la Peña (Universidad de Extremadura), profesores Javier Puerto Sarmiento y

Fidel Ortega Ortiz de Apodaca (Real Academia Nacional de Farmacia) y profesor Esteban Alonso Álvarez (Universidad de Sevilla).

A las siguientes instituciones, organizaciones, empresas, editoriales o revistas: Alchetron, American Chemical Society (ACS, Washington DC), American and European Libraries (<<https://archive.org>>), American Society for Quality (ASQ, Milwaukee, WI) and American Statistical Association (ASA, Alexandria, VI), Analysis (Europe), Ars Pharmaceutica (Universidad de Granada), Asociación Nacional de Químicos de España (ANQUE) y Consejo General de Químicos (Madrid), Bibliotheca Regia Monacensis, München, DE), Biochemical Society y Portland Press (London, UK), Bureau International des Poids et Mesures (BIPM, Saint-Cloud, FR), Centre de Recursos per a l'Aprenentatge i la Investigació (CRAI, Universidad de Barcelona), Chimia (Swiss Chemical Society), Collegium Basilea (CH), Columbia University Press (New York), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC, Madrid), Deutsches Museum (München, DE), Ed. Reverté (Barcelona), Ed. Síntesis (Madrid), FIALab Instruments Inc. (Seattle, WA), Gallica (BnF, Bibliothèque nationale de France; <<https://gallica.bnf.fr>>), Google books (<<https://books.google.com>>), Indawi Publishing Co. (London, UK), Hochschule Fresenius (Hamburg), Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM, BL), Indian Academy of Sciences (Bengaluru, IN), IOP Publishing (Institute of Physics, Bristol, UK), Imperial College Press (London), Lausanne Academy Library (CH), L'Actualité Chimique (Société chimique de France), Medienzentrum der TU BA Freiberg (DE), Mettler-Toledo (Greifensee, CH), Mineralogical Society of America (Chantilly, VA), National Academy of Sciences (Washington DC), National Institute of Environmental Health Science (NIEHS, Durham, NC), National Museum Boerhaave (Leiden, NL), Nokia (Murray Hill, NJ), Nobel Foundation (Stockholm, SE), Oxford University Press (Oxford, UK), Real Academia Nacional de Farmacia (RANF, Madrid), Real Sociedad Española de Química (RSEQ, Madrid), Royal Academy of Engineering (London, UK), Royal Society of Chemistry (RSC, Cambridge), SEAL analytical (Mequon, WI), Sociedad Española de Química Analítica (SECA, Madrid), Spectroscopy (Europe), Société Chimique de France (Paris), Société de Chimie Industrielle (Paris), Société for Applied Spectroscopy (Frederik, MD), The Chemical and Biological Microsystems Society (CBMS, San Diego, CA), International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC, Research Triangle Park, NC), University of Minnesota, Wikipedia, y Yale University (CT).

Índice

Capítulo I. LOS ORÍGENES: DE BOYLE A KOLTHOFF	17
1. Introducción	19
2. La teoría del flogisto: cénit y ocaso	25
3. Las leyes estequiométricas	35
4. Átomos y moléculas	43
5. Carl Remigius Fresenius padre de la química analítica	55
6. Los fundamentos científicos	59
Capítulo II. LA BALANZA, EL SOPLETE, LA BURETA Y EL ESPECTROSCOPIO: LAS HERRAMIENTAS CLÁSICAS	69
1. La balanza	71
2. Breve perspectiva histórica	77
3. El soplete y la aportación sueca	85
4. La contribución española	93
5. Richards y Moseley: del peso atómico al número atómico	97
6. Los reactivos orgánicos	105
7. La volumetría	109
8. La llama y el espectroscopio: Bunsen	121
Capítulo III. PATRONES Y ANÁLISIS QUÍMICO: LAS NECESARIAS REFERENCIAS	127
1. Pureza	129
2. Pesos atómicos	135
3. Patrones operacionales: plata metálica y Culombio	147
4. Trazabilidad y patrones analíticos	157
5. Eurachem, BCR y STM	175
6. Kilogramo y Mol: nuevas definiciones del SI (La física tiene la respuesta)	189

Capítulo IV. ISOMERÍA Y ANÁLISIS: “THE SAME AND NOT THE SAME”	205
1. Análisis elemental orgánico	207
2. Especie química	215
3. Isomería óptica.....	221
4. Quiralidad.....	229
5. Análisis conformacional	237
6. Síntesis asimétrica	247
Capítulo V. LA QUÍMICA DE LA COORDINACIÓN JUEGA SUS BAZAS. EL RECONOCIMIENTO MOLECULAR Y LA QUÍMICA SUPRAMOLECULAR EN ESCENA	263
1. Introducción	265
2. Complejación y reconocimiento molecular	273
3. Cram, Lehn y Pedersen	281
4. Expansión de las fronteras de la química de la coordinación y de la química supramolecular. Química adaptativa.....	295
5. Aplicaciones analíticas. Química analítica supramolecular	311
6. Ciclodextrinas	321
Capítulo VI. LA ESPECIACIÓN SE ABRE CAMINO.....	333
1. Introducción	335
2. Extracción secuencial en el análisis de especiación.....	343
3. Clasificación.....	351
4. Especiación en ciencias de la vida.....	359
5. Especiación en sistemas acuáticos	367
6. Bancos de especies	373
Capítulo VII. MICROANÁLISIS, ANÁLISIS DE TRAZAS, QUIMIOMETRÍA A PRIMERA VISTA	379
1. Microanálisis	381
2. Microanálisis elemental orgánico	389
3. Escalas de trabajo	397
4. Análisis de trazas e instrumentación analítica.....	405
5. Quimiometría a primera vista	431
Capítulo VIII. MINIATURIZACIÓN Y NANOTECNOLOGÍA (BIO)ANALÍTICA: UN RETO	453
1. Miniaturización	455
2. Sensores químicos: biosensores.....	489
3. Análisis por inyección en flujo (FIA).....	507
4. Orden de la instrumentación analítica	525
5. Nanociencia y nanotecnología (bio)analítica.....	533
BIBLIOGRAFÍA	617
Capítulo I	617
Capítulo II	621

Capítulo III	626
Capítulo IV	631
Capítulo V	635
Capítulo VI	639
Capítulo VII	643
Capítulo VIII	646

“Det är ju sanningen vi vilja veta, och vad är det väl icke för en
ljuvlighet att fa tag pa den”

(It is the truth we are searching for, and what a delight it is to find it).

Carl Vilhelm SCHEELE

A. TISELIUS, Reflections from both sides of the counter. Ann. Rev. Biochem.,
1-24 (1968), p. 12.

Capítulo I

LOS ORÍGENES: DE BOYLE A KOLTHOFF

“La Chimie en soumettant à des expériences les différents corps de la nature, a pour objet de les décomposer & de se mettre en état *d’examiner séparément les différentes substances qui entrent dans leur combinaison*”

LAVOISIER, «Traité Élémentaire de Chimie, Tome Premier, Chez Couchet: Paris, 1789, pp. 193-194; Ouvres, Tome Premier, Traité Élémentaire de Chimie, Imprimerie Impériale: Paris, 1864, pp. 136-137»

1

Introducción

“Frustra fit per plura quod potest fieri per pauciora (It is futile to do with more what can be done with fewer) ... Pluralitas non est ponenda sine necessitate (Plurality should not be assumed without necessity)”

–WILLIAM OF OCKHAM 1280-1349–

R. HOFFMANN, V. I. MINKIN, B. K. CARPENTIER, Ockham's razor and chemistry. *HYLE Int. J. Phyl. Chem.* 3 (1997) 3-28, pp. 4-5. M. M. ADAMS, William Ockham, 2 vols. University of Notre Dame: Notre Dame, 1987, Vol. 1, pp. 156-157.

El desarrollo de la química analítica no puede dissociarse del desarrollo de la química en general. Siendo la ciencia de la transformación de la materia, la química puede considerarse como consistente en tres ramas. La primera es la teoría y estudio de los estados de equilibrio. Incluye, por tanto, la termodinámica química, ya clásica o cuántica, y el necesario aporte de datos sobre la estructura de los átomos y moléculas en todos sus posibles estados. La segunda es la rama que estudia las velocidades de reacción. Los estados de equilibrio no se alcanzan necesariamente a velocidades medibles. Esta rama incluye investigaciones teóricas sobre los estados de transición, así como investigaciones semi-empíricas sobre catálisis. Ambas, sin embargo, no pueden llevarse a cabo sin un conocimiento exacto de las especies implicadas, ni pueden lograrse propósitos prácticos sin un control de la naturaleza de los productos resultantes de una reacción dada. El análisis es la tercera rama de la química, cuyo desarrollo es indispensable para las otras dos. No obstante, el campo de la química analítica (Fig. 1) ha sobrepasado la mera identificación de especies y suministra una clave para la comprensión de los mecanismos de reacción.

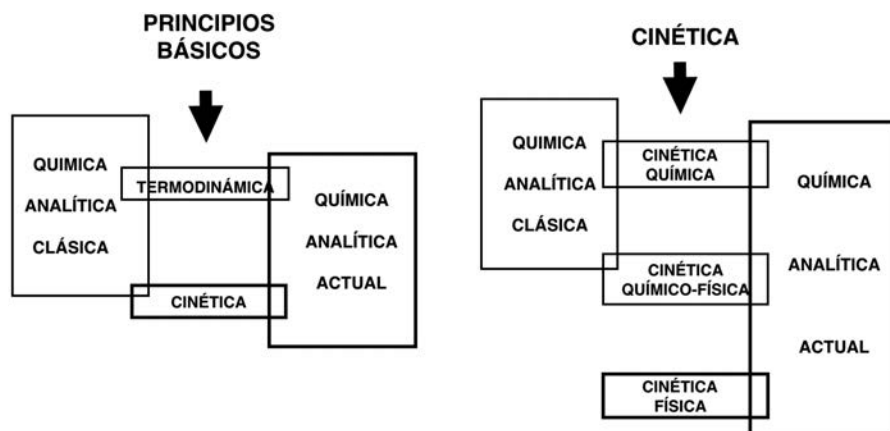


Figura 1. Evolución de la Química Analítica I.

Fuente: Sociedad Española de Química Analítica (SEQA). M. VALCÁRCEL, Analytical chemistry today. *Quim. Anal.* 9(3) (1990) 215-233, p. 217; <https://www.seqa.es/quimica/QAvol9n3_1990.pdf>

La química en su estado embrionario fue principalmente analítica en naturaleza. Teorías erróneas que obstaculizaban su desarrollo científico eran propuestas con frecuencia sobre una base filosófica o metafísica, sin tener en cuenta los hechos experimentales. Gran parte de la química del siglo XVII retuvo la filosofía y terminología alquímica debido a la, entonces, imperfecta comprensión de la naturaleza de los elementos.

Las leyes de Johannes Kepler (1571-1630) se enuncian en 1609 y 1618. Galileo Galilei (1564-1642) redacta los descubrimientos realizados con el telescopio en 1610 y publica sus investigaciones sobre dinámica, hidrostática, neumática y acústica, "Discorsi e Dimostrazioni Matematiche in torno à due nuove scienze", en 1638. Un año antes, René Descartes (1596-1650) publica el "Discours de la méthode pour bien conduire sa raison et chercher la vérité dans les sciences" (Discurso del método). Isaac Newton (1642-1727), propone la teoría corpuscular de la luz blanca en 1669, y culmina su obra "Philosophiæ naturalis principia mathematica" en 1687, en la que formula la ley de la atracción universal. Mientras que la física y la astronomía habían llegado a convertirse en ciencias exactas verificando, a partir de medidas precisas, teorías generales, la química permanecía como la preocupación de adeptos secretistas que describían su trabajo en forma mística y términos metafísicos, cuando lo hacían.

Robert Boyle (1627-1691) fue el primer gran exponente del sistema filosófico inductivo de Francis Bacon (1561-1626) basado en la experimentación, observación y medida, tal como propugna en su obra "Novum Organum" de 1620. Además de este cambio sustancial, concurre otra causa muy poderosa que favoreció el desarrollo de las ciencias físicas y naturales, la fundación de las academias (Tabla 1), pues con ellas, la actividad individual se reforzó con la colectiva prestando, además, grandes servicios con

las publicaciones de los trabajos científicos y el inicio de las publicaciones periódicas. Las reuniones regulares traducidas en discusiones y polémicas permitían examinar los resultados racionalmente y defender los puntos de vista ante una audiencia inteligente y crítica. La “Regia Sociedad de Medicina y otras Ciencias de Sevilla” fomentó los estudios médicos, las experiencias en física y química y el cultivo de la botánica, llegando a contar con un excelente jardín botánico en un local de la actual calle Alfonso XII.

Rafael Sáez y Palacios (1808-1883) en su discurso leído en la Universidad Central en la solemne inauguración del curso académico 1877-1878 comenta, “Seamos justos: los alquimistas son los primeros que han puesto en práctica el método experimental, o que han aplicado la observación y la inducción; y ya el árabe Geber en los siglos VIII y IX practicaba las reglas de la escuela experimental que Galileo, Bacon, Descartes, Palissy y Boyle prefijaron algunos siglos después”. Durante el período de la iatroquímica se descubrió que cuando reacciona un ácido y una base se forma una sal, que carece de propiedades ácidas y básicas y que consta de una parte ácida y otra básica. Este proceso de neutralización fue denominado saturación (*saturatio*). Los químicos pronto se interesaron en las relaciones regulares y cuantitativas implicadas en la formación de sales. El subsiguiente examen de este problema es responsable del posterior desarrollo de la estequiometría y de la teoría atómica.

La enseñanza de la química se hizo oficial en Francia a partir de 1648. La inauguración del curso, impartido por William Davidson (1593 ca.-1693) en el “Jardin du Roi”, tuvo lugar el 23 de julio del citado año. En los doscientos años que siguieron a la fundación de la cátedra de Química del “Jardin du Roi” (actual “Jardin des Plantes”, sede del Museo de Historia Natural), el progreso de esta ciencia, en Francia, estuvo íntimamente ligado a la labor de muchos químicos eminentes que trabajaron en aquella institución, ya como profesores, ya como encargados del trabajo experimental (*démonstrateur du Roi*). Davidson, Étienne de Clave, Nicolas Le Fewre (1600-1669), Christopher Glaser (1615-1670/8) y Nicolás Lémery (1645-1715) sostuvieron la creencia básica en los cinco principios, aunque diferían notablemente unos de otros en cuanto a su aplicación a la teoría química.

Boyle acuñó el término analista (*analyst*) en 1661 en su libro *El químico escéptico* (*The Sceptical Chymist: or Chymico-physical Doubts and Paradoxes*, Fig. 2) por lo que puede considerarse como uno de los creadores de la rama analítica de la química y uno de los fundadores de la química como ciencia independiente. La palabra análisis es mencionada por vez primera, ocasionalmente, por Boyle en 1677, y más tarde por Torbern Olof Bergman (1735-1784), sueco, rector de la Universidad de Upsala, que contribuye a hacer de la química analítica una rama especial de la ciencia y la utiliza en el título de dos de sus libros. Boyle ataca las concepciones alquímicas y de Aristóteles (384 a. C.-322 a. C.), Philippus Theophrastus Bombastus von Hohenheim “Paracelso” (1493-1541), y Jan Baptista van Helmont (1580-1644), de los elementos, perfila su hipótesis corpuscular sobre la materia, se pregunta si el análisis al fuego es un método válido y describe, entre otras, una serie de reacciones para el ensayo de aguas minerales.

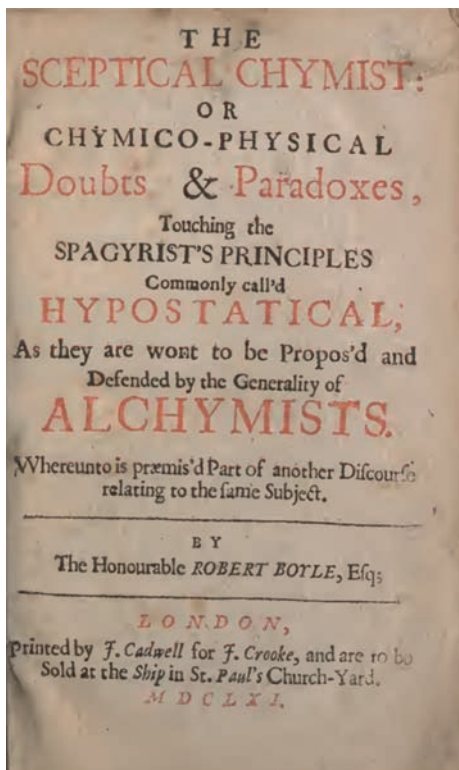


Figura 2. Portada del libro de Boyle: “El Químico Escéptico”, edición original de 1661.

Fuente: INTERNET ARCHIVE; Smithsonian Libraries, Dibner Library. Heralds of science; <<https://archive.org/details/scepticalchymis00BoylA/page/n5/mode/2up>>

Asimismo, Boyle introduce el uso generalizado de indicadores en el campo del análisis, descubre la ley que relaciona el volumen y la presión del aire (1661), enunciada algo más tarde de forma independiente por el Abad Edme Mariotte (1620-1684), y es también conocido por la construcción de la balanza hidrostática. Advierte, además, que la combustión requiere aire (hecho notado por otros investigadores) y puede considerarse como el padre del análisis cuantitativo de gases. Boyle establece la primera definición práctica de elemento: “I call elements those primary and simple bodies, which do not contain anything, cannot be made from one another, form the complex bodies, and into which complex bodies can be reduced”.

Tabla 1. Academias científicas más antiguas (*)

Academia	Ciudad	Año	Fundador
Accademia de Cimento	Florenia	1657/67	Leopoldo de' Medici
The Royal Society of London for Improving Natural Knowledge	London	1662	Charles II
Académie des Sciences	París	1666	Colbert; Louis XIV le otorga el título de "Royale" en 1699
Academia	Berlín	1700	Federico I de Prusia
Regia Sociedad de Medicina y otras demás Ciencias	Sevilla	1700	Carlos II/ Felipe V
Academia de Ciencias	S. Petersburgo	1724	Pedro el Grande

(*) J. MARTÍN, P. SÁEZ-PLAZA, A. G. ASUERO, La Farmacia en la Sección de Químicas de la Real Academia de Ciencias de Francia (1666-1793). An. R. Acad. Farm. 85(2) (2019), 153-166, p. 156. <https://analesranf.com/wp-content/uploads/2019/85_02/85_02_rev02.pdf>

2

La teoría del flogisto: cénit y ocaso

“Materia aut principium ignis, non ipse ignis”

J. E. STAHL (1659-1734)

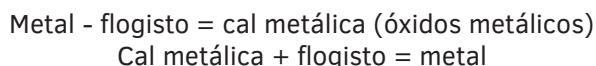
D.I. MENDELEYEV, Grundlagen der Chemie, L. Jawein und A. Thillot (Überstser),
Verlag von Carl Ricker, St. Petersburg, 1891, p. 20.

El flogisto (phlogiston, del griego, “consumido por el fuego”), cuerpo hipotético que equivaldría a nuestro actual oxígeno con signo menos y que tiene sus raíces más profundas en el principio azufre de la química medieval, es la idea imperante en química durante casi una centuria. La teoría se formula en 1669 por el iatroquímico alemán Johann Joachim Becher (1635-1682), en su “Physica Subterranea” y es desarrollada en 1697 por Georg Ernst Stahl (1659-1734), profesor de la Universidad de Halle y después médico oficial de la Corte de Prusia, en su obra “Zymotechnia fundamentalis in fermentationis theoria generalis” (Zyme, del griego, fermento). Este volumen constituía la tercera parte de los “Fundamenta Chimiae” que no se completó hasta 1723. La palabra flogisto había sido usada previamente, aunque con connotaciones menos específicas, por Van Helmont y Boyle. El flogisto cautivó la mente de los químicos del siglo XVIII y todos sus grandes descubridores fueron partidarios de este: Priestley, Cavendish, Scheele, Bergman, Richter, Marggraf, Black, Berthollet y desde luego Lavoisier, hasta que desarrolló su propia teoría opuesta. La literatura química de esa época está escrita por tanto en lenguaje flogístico, que requiere traducción al lenguaje científico de hoy día.

Reuniendo una vasta colección de hechos e ideas en un sistema conceptual sencillo, Stahl formula una teoría que sirve para relacionar los fenómenos de la combustión, calcinación de los metales, disolución de metales por óxidos, fermentación, digestión y respiración. Puesto que el interés de

Stahl era fundamentalmente médico, la teoría del flogisto surge a partir de la consideración de los procesos biológicos. No solo los químicos sino también grandes hombres de otras disciplinas quedaron hechizados por la idea del flogisto. Immanuel Kant (1724-1804) escribió en su *Crítica de la razón pura* ya en 1787: “la teoría del flogisto de Stahl fue como una luz para los científicos naturales”.

La teoría partía de la idea antigua de que el fuego es un elemento simple y suponía que este elemento o principio inflamable es susceptible de combinarse con otros cuerpos. Al comprobar que los metales calcinados se transforman en óxidos (entonces se decía en cales metálicas), los partidarios del flogisto concluían que los metales son combinaciones formadas por la unión de la cal con este principio inflamable. Esta supuesta compleja naturaleza de los metales es lo que justifica a los antiguos alquimistas en su búsqueda de un reactante que transforme los metales en oro. El flogisto (que coincidía con la “terra pinguis” o aceite de Becher) era considerado un elemento contenido en todas las sustancias combustibles y en los metales que lo liberaban por calentamiento u oxidación. Los residuos de las sustancias remanentes tras la liberación del flogisto podían convertirse a sus formas originales por adición del mismo. Así, el carbón se consideraba rico en flogisto (se quemaba sin dejar residuo) y, por tanto, podía convertir los metales calcinados en sus respectivas formas metálicas:



La mayor parte de las primeras observaciones sobre la combustión correspondían a materiales orgánicos (madera y carbón) y probablemente azufre, todos los cuales forman productos gaseosos de combustión. En una época parca en experimentos cuantitativos y en la que se desconocía la existencia de los gases, esta era la única conclusión plausible a la que abocaba el sentido común. Aunque la teoría de Stahl no tenía que ver nada con la alquimia, la idea de que podía existir una relación entre los siete metales aislados por los antiguos (oro, plata, mercurio, cobre, hierro, estaño y plomo) y los planetas y, en consecuencia, con las enfermedades que afectaban a varias partes del organismo (la cabeza con la luna, el hígado con el mercurio, etc.) estaba todavía viva. Incluso más tarde Pierre Joseph Macquer (1718-1784) expone que “aunque no hay una prueba para soportar esta idea, no se atreve a sostener que sea absolutamente falsa”.

La noción de que la materia pierde algo en el proceso de combustión, no era una idea nueva; se encuentra en el siglo VIII en Yabir ibn Hayyan (721-815), conocido como Geber. Los tres tipos de tierra de Becher (pedregosa, vítrea y aceitosa) son el disfraz de los tres principios alquímicos, azufre, sal y mercurio. La evidencia de que varios aspectos de la teoría proceden de otras fuentes no mengua su originalidad. Era una ingeniosa combinación de variados retales en una pieza única, una gran síntesis de ideas. La química había producido por primera vez lo que se reconoce como el alma de la ciencia: una

ley universal. La teoría no era absurda y permitía, además, dar cuenta de un cierto número de hechos al explicar, de forma unitaria y aceptable, los procesos de oxidación y reducción:

Reducción = ganancia de electrones = ganancia de flogisto
Oxidación = pérdida de electrones = pérdida de flogisto

y coordinar y mostrar la similitud básica entre fenómenos aparentemente diversos tanto en química como en fisiología. En adición, la teoría, podía encajarse con facilidad en todas las filosofías existentes sobre la materia (cartesianos, atomistas, newtonianos). El flogisto era, sin embargo, el “deus ex machina” de los metafísicos, un ente que a primera vista lo explicaba todo y que en la realidad no explicaba nada.

Los químicos, preocupados por el flogisto, se lanzaron a la búsqueda de este cuerpo tan singular, analizando los “aires” o gases que componen nuestra atmósfera. Van Helmont demuestra científicamente la existencia de cuerpos materiales que son invisibles como el aire e impalpable como él, que denomina gases. La invención de la cuba neumática (cuba de agua que permitía recoger individualmente los gases) por Stephen Hales (1677-1761), clérigo inglés interesado por la botánica, permitió hacer grandes progresos en esta rama de la química.

Joseph Black (1728-1799) se recuerda fundamentalmente por dos grandes contribuciones a la ciencia: su trabajo sobre la magnesia alba, en esencia su tesis doctoral, *De humore acido a cibis orto, et Magnesia Alba (On the acid humour arising from foods, and magnesia alba)*, defendida en 1754 a la edad de 26 años; y sus investigaciones sobre el calor latente, publicadas en 1775 en “Philosophical Transactions”. Tras su traslado a la cátedra de Química en Edimburgo, dedica todas sus energías a la docencia, que contempla como una legítima ocupación del químico. Gracias a sus enseñanzas, James Watt (1736-1819) tuvo la idea de construir el condensador que hizo progresar la técnica de la máquina de vapor. Black gozó de un gran prestigio en la comunidad científica, llegando a ser uno de los ocho miembros correspondientes de la Academia de Ciencias de París. La sociedad más antigua de América, la “Chemical Society” de Filadelfia (de corta vida), fundada en 1792 por James Woodhouse (1770-1809), debe su origen indirectamente a Black, ya que Benjamin Rush (1745-1813), uno de sus primeros discípulos, fue designado en 1769 para ocupar la primera cátedra americana de Química de la Escuela de Medicina de la Universidad de Pensilvania. Rush fue en 1776 uno de los firmantes de la Declaración de Independencia de los Estados Unidos de América (EE. UU.).

El estudio de los gases sufre un impulso con el trabajo de Henry Cavendish (1731-1810), cuya precisión y métodos analíticos exactos y cuidadosos (trabaja a nivel cuantitativo) forman parte del conocimiento adquirido en este campo. Su primer trabajo “Factitious Air” (Transactions of the Royal Society) data de 1766 y su obra más importante, “Experiments on Air” (Philosophical Transactions 75, 372-384) de 1785. Reemplaza, siguiendo los

pasos de Priestley, el agua de la cuba neumática por mercurio, evitando la absorción y disolución de algunos gases. Observa en 1766 que el aire inflamable (al que considera flogisto puro) que se origina tras la disolución de un metal en ácido, puede combinarse con oxígeno en presencia de una chispa eléctrica para formar agua, que había sido considerada como un elemento simple durante más de dos mil años.

Paracelso, no obstante, ya conocía el aire inflamable (siglo XVII), y en 1700, Nicolás Lémery (1645-1715), boticario, discípulo de Christophe Glaser (1615-1672), había observado que la mezcla de hidrógeno y aire era altamente explosiva. Cavendish, demuestra que las cantidades de los ácidos nítrico y sulfúrico que neutralizan la misma cantidad de potasa (carbonato potásico) reaccionan también cuantitativamente con la misma cantidad de mármol (carbonato cálcico), lo que constituye el primer trabajo sobre los pesos de combinación. Determina, asimismo, la densidad de los gases con respecto a la del aire realizando las pesadas en vejigas de animales y encuentra para el dióxido de carbono e hidrógeno los valores de 1,57 (1,59) y 0,09 (0,069), respectivamente (entre paréntesis los actuales). Al intentar transformar en ácido nítrico todo el nitrógeno del aire atmosférico contenido en el recipiente, observa que una pequeñísima porción del nitrógeno 1/120 en volumen, difiere del resto y no puede reducirse (oxidarse) a ácido nítrico. Unos cien años después, sus compatriotas John William Strutt, Tercer Barón de Rayleigh (1842-1919), Nobel de Física en 1904, y Sir William Ramsay (1852-1916), Nobel de Química el mismo año, a sugerencia de Sir James Dewar (1842-1923), acuden a las Memorias de Cavendish repitiendo esta experiencia (1/107 en volumen) que conduce al descubrimiento del argón.

El verdadero lugar que el hidrógeno ocupaba en la naturaleza no se advertía claramente, al admitirse ser el agua un elemento, no susceptible por ende de descomposición. No se interpretaba pues adecuadamente el hecho de que el hierro pueda oxidarse en contacto con el agua dando hidrógeno, al aceptarse que el agua jugaba en esta reacción solo el papel de catalizador, y que el hierro se transformaba en óxido produciendo hidrógeno. Como el hidrógeno se inflama con facilidad, los adeptos al flogisto se decantaban por considerar al hidrógeno como constituyente de ese principio inflamable cuya existencia admitían.

Daniel Rutherford (1749-1819), discípulo de Black, en 1772 (“Dissertatio inauguralis de aire fixo dicto aut mephitico”), y también Cavendish, descubren de forma independiente, el “aire flogisticado”, al que más tarde Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794) da el nombre de aire meffítico o ázoe (sin vida), nombre todavía reconocible en los ácidos hidrazoico, azidas, azo e hidrazocompuestos. Es el futuro nitrógeno de Jean-Antoine Chaptal (1756-1832), Conde de Chanteloup.

Guillaume François Rouelle (1703-1770), maestro boticario, dedica sus esfuerzos de manera preferente al análisis. Las lecciones de Rouelle en el “Jardin du Roi” fueron seguidas entre otros por Lavoisier, Desmarest, Macquer, Venet, D’Arcet, Bayen, d’Holbah, Rousseau, Malesherbes, Turgot,

y Denis Diderot (1713-1784), editor junto con Jean Le Rond d'Alembert (1717-1783), de "Le Encyclopédie or Dictionnaire raisonné des Sciences des Arts et de Métiers", 1751 a 1772, 28 volúmenes". La Gran Enciclopedia situaba la alquimia, la magia y la química en un mismo plano. El análisis, tal como se practicaba ya entonces, consistía, de acuerdo con la etimología de la palabra, en descomponer sustancias complejas en sus componentes puros, que eran identificados, principalmente, por su origen y modo de preparación.

Carl Wilhelm Scheele (1742-1786), interpela a la naturaleza, libro del que en el sentir de Jean-Baptiste Dumas (1800-1884) aprende y estudia entre otros el "Cours de Chymie" de Nicolás Lémery (Fig. 3), que data de 1675: "No doy opinión si no está antes comprobada por la experiencia", frase que recuerda esa otra de Boyle: "Las teorías deben ser sostenidas por los experimentos", de tal forma que, siempre que solo se trate de hechos, Scheele es infalible (Dumas). Su trabajo más importante se refiere al descubrimiento del cloro, memoria en la que, al mismo tiempo, da cuenta de la obtención de cuatro nuevos elementos, poniendo así a prueba su espíritu investigador.

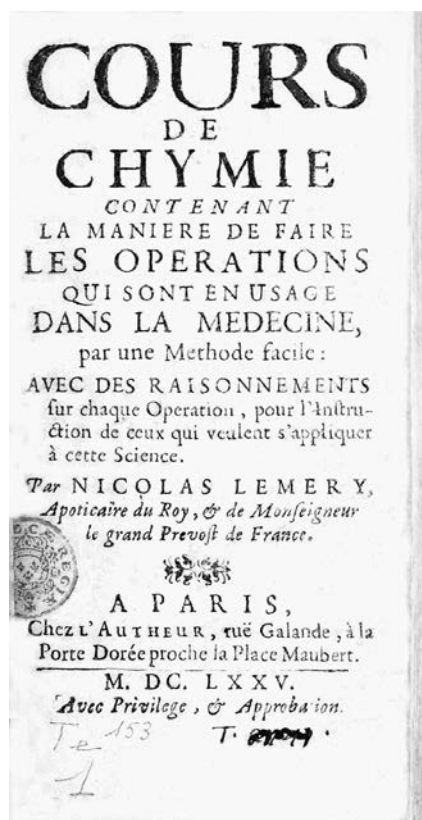


Figura 3. Portada del libro de Nicolas Lémery, 1.ª edición de 1675.

Fuente: gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France.

El análisis de la magnesia negra (bióxido de manganeso) le permite a Scheele descubrir el manganeso. Tratándola con ácido sulfúrico se produce el oxígeno (que obtuvo con carácter previo calcinando óxido mercúrico, de forma análoga y al mismo tiempo, Priestley). En reacción con el ácido clorhídrico obtiene cloro al que denomina ácido muriático deflogisticado. El estudio de las impurezas contenidas en la magnesia negra revela la existencia de la tierra pesada o barita. Por último, el calentamiento con hidróxido de potasio origina el manganato correspondiente (camaleón mineral), que por la acción de los ácidos se transforma en el permanganato de potasio, KMnO_4 . A pesar de no ser Scheele (Fig. 4) un químico eminentemente teórico, poseía la verdadera intuición de esta ciencia, el verdadero criterio, el verdadero sentido de la práctica.



Figura 4. Estatua de Carl Wilhelm Scheele (1742-1786) por Börjeson.

Fuente: Deutsches Museum, Múnich.

“El fuego se alimenta de las partes sutiles del aire. El alma del mundo es el mismo cuerpo aeriforme que alimenta el fuego”

HERÁCLITO

R. S. PALACIOS, Discurso leído en la Universidad Central en la solemne inauguración del curso académico de 1877 a 1878, Imprenta de José M. Ducazcal, 1877, p. 15;

R. S. PALACIOS, La Ciencia Química, Revista Europea 4 (190)
(1877) 481-489, p. 483.

Los desarrollos en química van de la mano del análisis químico, ya que no resulta posible llevar a cabo una investigación científica fehaciente sin contestar a las cuestiones ¿qué? y ¿cuánto? La química se constituye en ciencia racional cuando Lavoisier primero y Joseph Louis Gay Lussac (1778-1850) después, fundamentan sobre la base del análisis la estructura de los cuerpos que somete a estudio. De la misma manera, la química orgánica logra su primer momento de apogeo hacia la mitad del siglo XIX, cuando Justus von Liebig en Alemania (1803-1873) y Jean Baptiste Dumas (1800-1884) en Francia sientan las bases del análisis orgánico.

Con el descubrimiento del oxígeno (1775), aire deflogisticado para Joseph Priestley (1733-1804), al que Lavoisier lo cataloga como elemento denominándolo “oxygène” (del griego, productor de ácidos), da comienzo en la química una nueva época. Scheele y Priestley contribuyen a socavar, sin saberlo, las bases de la teoría del flogisto, entonces dominante en la química, a pesar de ser seguidores de la misma hasta su término. En 1777 Lavoisier presenta su teoría sobre la combustión y procesos relacionados en los que el oxígeno se combina con otros elementos, en un trabajo titulado “Mémoire sur la combustion en général”, y en otra memoria comenta: “Au reste, comme je suis au moment de combattre par me suite d’expériences la doctrine de Stahl sur le phlogistique, les objections que je ferai contra cette doctrine tomberont également sur la phlogistication de l’air, prétendue par M. Priestley”. En cierto modo Priestley, clérigo inglés, fue víctima de su propia devoción por la revolución francesa. Celebró de forma festiva la conmemoración de la toma de la Bastilla en 1791, por lo que los paisanos de su ciudad, Birmingham, que no compartían sus ideas, destrozaron su laboratorio, viéndose obligado por su propia seguridad a emigrar a América. Lavoisier, en cambio, cae víctima de la Revolución, guillotinado el 8 de mayo de 1794 a la edad de cincuenta años. “La République n’a pas besoin de savants. Il faut que la justice suive son cours”, sentencia al parecer Coffinhal, presidente del tribunal que le juzga.

Para vislumbrar el pleno valor de los descubrimientos experimentales era necesaria la interpretación teórica adecuada. Los métodos de investigación, cualitativos en no pocas ocasiones, debían dar paso a una metodología cuantitativa, más rigurosa, amparada en los conceptos de peso, número y medida. La balanza analítica de precisión contribuye a jugar en este contexto un papel muy importante. Apoyándose en esta herramienta, Lavoisier abate la teoría del flogisto, y con ello los cuatro elementos de Empédocles de Agrigento (495 a. C.-444 a. C.) (tierra, aire, agua y fuego), y los tres principios (Tria Prima) de Paracelso (mercurio, azufre y sal). Lavoisier determina sistemáticamente los pesos de los reactivos y productos envueltos en las reacciones químicas, incluyendo los componentes gaseosos liberados. Existía la creencia subyacente de que la materia, identificada por su peso, se conserva en el curso de las reacciones. Lavoisier se presta a establecer el papel químico del aire y a cuestionar la existencia del flogisto. El programa de investigación que define sobre este tema se inicia en 1773 y va a proseguir durante veinte años, pleno de verdades manifiestas, disputas de prioridad

y denuncias de plagio con autores ingleses, así como de brillantes síntesis conceptuales, que afianzan los fundamentos de la química moderna.

El 11 de noviembre de 1774 Lavoisier lee en la Academia de Ciencias una memoria (*Mémoire sur la calcination de l'étain dans les vaisseaux fermés et sur la cause de l'augmentation du poids qu'acquiert ce métal pendant cette opération*) en la que, apartando toda idea del flogisto, precisaba que el aire atmosférico está formado por un gas activo, el aire vital, nuestro oxígeno actual, susceptible de unirse a los metales para transformarlos en cales, y de una "emanación", nuestro actual nitrógeno, que juega el papel de un gas inerte. Lavoisier explica de forma correcta la combustión y demuestra que el aire es una mezcla de nitrógeno y oxígeno. Lavoisier y Laplace comprueban la formación de agua en la combustión de hidrógeno y oxígeno y publican estos resultados en los "Comptes Rendus" de la Academia de Ciencias del 25 de junio de 1783. El agua ha dejado de ser un elemento. En febrero de 1785 Lavoisier, acompañado de su joven asistente Meunier, realiza durante dos días una demostración pública. Mediante análisis y síntesis se acaba con una creencia preestablecida.

Aunque Lavoisier realiza experimentos cuantitativos (con mercurio y aire en un sistema cerrado) y demuestra la ley de la conservación de la materia, "rien ne se perd, rien ne se crée", y expone sus dudas acerca de la existencia del flogisto ya en 1777, solo toma una posición intransigente en junio de 1783, cuando remite a la Academia de Ciencias sus "Réflexions sur le phlogistique pour servir de suite à la théorie de la combustion et de la calcination publié en 1777". La batalla dura poco, y se gana con la publicación en 1789 de su "Traité élémentaire de chimie" (Fig. 5), donde se discute todo el conocimiento de la química, a la luz de su nueva teoría de la combustión y del uso de la moderna nomenclatura. Cavendish no acepta la nueva explicación, pero Black, en Edimburgo, sí. Bergman escribe a Lavoisier ofreciéndole su respaldo y la Academia de Ciencias de Berlín ratifica en 1792 los puntos de vista de Lavoisier, a instancias de Martin Heinrich Klaproth (1743-1817).

La nueva meta de la química analítica se cifró a partir de entonces en la búsqueda de nuevos elementos químicos presentes en abundancias relativas escasas. Más tarde, la aplicación de los métodos físicos ofrece una nueva motivación a la química analítica, a saber, encontrar cantidades de elementos cada vez más pequeñas. El concurso de la técnica analítica permite hacer realidad la máxima de Galileo: "medir todo lo que es medible y volver medible aquello que aún no lo es".

La profunda revolución que supuso el Tratado elemental de química no puede comprenderse sin referencia al contexto intelectual o, si se quiere, al espíritu de la época. Lavoisier, al igual que un grupo de sabios y políticos coetáneos, es discípulo del Abad Étienne Bonnot de Condillac (1715-1780), filósofo y economista y a través de él, de John Locke (1632-1704), inglés contemporáneo de Newton. Condillac, citado por Lavoisier en la introducción del "Traité élémentaire de chimie", ubica el análisis como sustrato de todo, como método universal aplicable a todas las ciencias. Condillac, en materia de ciencias, se siente sobretodo subyugado por el álgebra y escribe

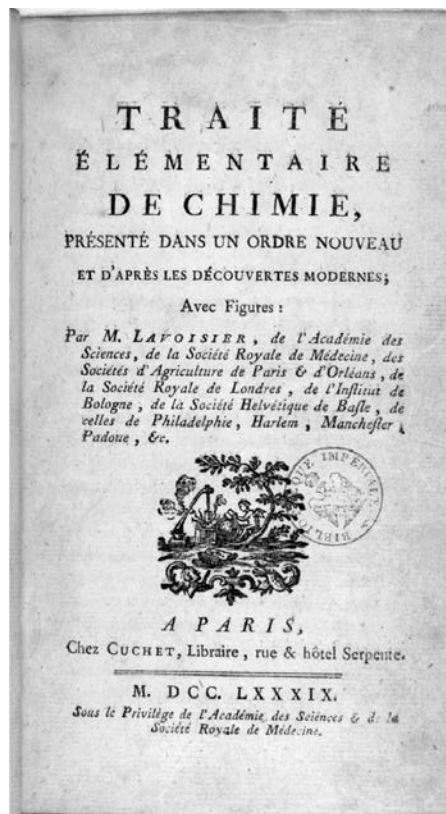


Figura 5. Portada del “Tratado Elemental de Química” de Lavoisier (1789).

Fuente: gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France.

en 1798 un tratado sobre la “langue des calculs”. Considera que el primer elemento de la práctica analítica, lo que permite su ejercicio, es el trabajo sobre el lenguaje, sobre el sentido de las palabras, sobre su definición, sobre las leyes que contribuyen a darle sentido. El “Traité élémentaire de chimie” en palabras de Berzelius, es para la química lo que los “Principia” de Newton para la física.

La ley de la conservación de la materia había sido usada implícitamente (Rey, Black, Cavendish, Lomonosov) mucho antes. Mihail Vasilievich Lomonosov (1711-1765), poeta y científico, pesaba sistemáticamente los productos iniciales y finales de reacción. En 1748, año en el que establece el primer laboratorio químico en Rusia (y posiblemente en el mundo) envía una carta a Leonhard Paul Euler (1707-1783) en la que indica: “En la naturaleza, todos los cambios se hacen de tal forma que lo que pierde un cuerpo lo gana otro”. Peso, proporción y medida era el lema sagrado que presidía su investigación experimental.

Antonio de Martí Franques (1750-1832) (Altafulla, Tarragona), autodidacta (abandona sus estudios en la Universidad de Cervera) y políglota (domina el catalán, castellano, francés, italiano, inglés, alemán, latín y griego), viaja por Europa, conociendo entre otros a Cavendish y Lavoisier, con los que

mantiene contacto. Es uno de los precursores de la función clorofílica, buen analista del aire (obtiene cifras que mejoran las de Lavoisier), conoce experimentalmente el aire vital de las plantas, posee ideas propias y no se deja cautivar por los hechizos del flogisto. En su “Memoria sobre algunas producciones que resultan de la combinación de varias sustancias aeriformes” (Academia de Ciencias y Artes de Barcelona, 24 de Enero de 1787), Martí sostiene con datos, que revisten un gran valor histórico, la indiscutible prioridad de Cavendish sobre Lavoisier en la síntesis del agua (flogisto puro más aire deflogisticado), aunque no comparte sus fervores flogísticos, declarándose partidario por tanto de la “sublime teoría del Sr. Lavoisier” que explica la combustión “sin necesidad de recurrir a la existencia de un ente todavía disputado”.

El 12 de mayo de 1790 presenta la “Memoria sobre los varios métodos de medir la cantidad de aire vital de la atmósfera”. En ella idea un dispositivo (antecedente de la bureta normal de Hempel) con cuyo concurso realiza medidas que conducen siempre al resultado de que “100 partes de aire contienen 79 partes de mofeta (nitrógeno) y 21 partes de aire vital sin alcanzar el valor 22”. Esta memoria es traducida, no siempre de manera fiel, a varios idiomas (francés, alemán, inglés) y sus conclusiones se recogen en varios manuales de química de la época, como el de Chaptal. Además, fue comentada en una carta escrita por Biot a Berthollet (20 de diciembre de 1806), desde Tarragona.

3

Las leyes estequiométricas

“Sed omnia in mensura, et numero et podere dispositi”

LIBRO DE LA SABIDURÍA XI, 21 [Biblia Sacra Vulgata (VULGATE)]

La estequiometría, parte de la química que trata sobre las relaciones cuantitativas entre reactantes y productos, solo podía desarrollarse una vez esclarecido el concepto de compuesto. En primer lugar, era necesario conocer la composición de las sales. Jeremias Benjamin Richter (1762-1807), alumno de Kant, estaba especialmente influido por la sentencia kantiana de que cualquier disciplina entre las ciencias naturales es una verdadera ciencia solo en la medida en que contempla la matemática. En este sentido Richter decide hacer de la química una ciencia, en otras palabras, trata de impartir un carácter matemático a la química que hasta entonces era un campo puramente empírico. La idea aparece claramente en el título de su tesis doctoral: “De non matheseous in Chemia (1789)”, defendida en la Universidad de Königsberg, donde permanece un tiempo como docente, antes de trabajar como inspector de minas en Silesia, y de llegar a ser segundo químico de la Real Fábrica de porcelana de Berlín.

Richter introduce en química el término estequiometría (1792) en el sentido que hoy le damos, vocablo derivado de las palabras griegas *stoi-cheion* (elemento) y *metron* (medida); y define y determina equivalentes (que designa “Massenzahlen”) de varias sustancias. Richter estaba especialmente interesado en definir las proporciones en que las distintas sustancias se combinan unas con otras y formula la ley de las proporciones recíprocas en 1795. No obstante, trata de encajar sus datos a concepciones previas por lo que da un paso atrás.

De haber referido todos sus valores a un único compuesto, habría elaborado una tabla real estequiométrica de equivalentes. Un error adicional es

que basa sus datos numéricos en análisis poco correctos de sales, a pesar de que la composición de algunas de ellas había sido determinada con gran exactitud por algunos investigadores. Carl Friedrich Wenzel (1740-1793), por ejemplo, recoge en su libro “Lehre von der Verwandtschaft” publicado en 1777, la composición de unas 200 sales diferentes, aunque no extrae ninguna conclusión general de sus resultados analíticos. Los resultados obtenidos por Wenzel eran mucho más exactos que los de Bergman, pero al ser Wenzel bastante desconocido en el campo de la química, donde Bergman gozaba de una autoridad indiscutible, no es de extrañar que se prestara poca atención a su trabajo; cuando sus resultados difieren de los de Bergman son sencillamente ignorados. Tras su muerte, Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) examina los resultados, sorprendiéndose de su exactitud.

El trabajo de Richter, no obstante, supuso un paso en la dirección adecuada, dado que tenía un sentido intuitivo de la ley de las proporciones definidas (constantes). El objetivo y contenido de su libro “Anfangsgründe der Stöchiometrie oder Messkunst chymischer Elemente (1792-3)” (Fig. 6) se resume mejor en las propias palabras de Richter: “Puesto que la parte matemática de la química trata principalmente con materiales que son elementos o sustancias indestructibles y muestra como se determinan sus proporciones relativas, no he sido capaz de encontrar un nombre más corto que mejor se ajuste a esta disciplina que la palabra estequiometría, de στοιχειου, que en lengua griega denota algo que no puede subdividirse posteriormente, y μετσειω, que significa encontrar proporciones de magnitud”. Richter creía implícitamente en el Libro de la Sabiduría (XI) por lo que adopta en sus escritos sobre estequiometría el lema “Dios ha ordenado todas las cosas atendiendo al peso, número y medida”.

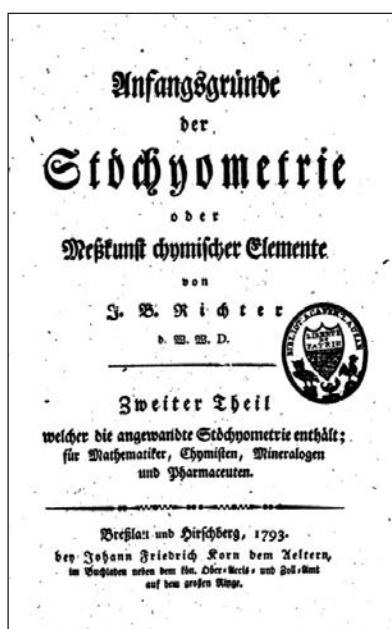


Figura 6. Portada del libro de Richter “Anfangsgründe der Stöchiometrie” Vol. 2 (1793); el Vol. 1 se publicó en 1792.

Fuente: Biblioteca de la Academia de Lausana, digitalizado por Google.

Ernst Gottfried Fischer (1754-1831), natural de Berlín calcula de nuevo los valores de Richter con relación al ácido sulfúrico puro (lo que Richter debería haber hecho) y publica una tabla que Berthollet incluye en su “Essai d’une statique chimique”. Dalton estuvo al tanto de este texto que influyó en su modo de pensar. Berzelius también había leído los tres volúmenes de Richter y este trabajo le dio la idea, incluso antes de que conociera la teoría atómica de Dalton, para hacer medidas más exactas de los pesos equivalentes de los compuestos. No hay duda de que las ideas de Richter influyen en Dalton y Berzelius, a quienes se debe la teoría atómica y la determinación de pesos atómicos, respectivamente y, a través de los cuales, el sistema de cálculo estequiométrico es llevado a su estatus correcto en química.

Claude Louis Berthollet (1784-1822), uno de los autores junto con Louis-Bernard Guyton de Morveau (1737-1816), Lavoisier y Antoine-François de Fourcroy (1755-1809), del “Méthode de Nomenclature Chimique” (Fig. 7), crea la Sociedad de Arcueil, lugar de encuentro de Joseph-Louis Gay Lussac (1778-1850), Louis Jacques Thenard, (1777-1857), François Jean Dominique Arago (1786-1853) y Jean-Antoine Chaptal (1756-1832), que edita “Les Mémoires de la Société d’Arcueil”. Berthollet es quien, de hecho, elige a Gay Lussac como asistente, siendo este aún alumno de la Escuela Politécnica. Conocemos, de los propios escritos de Lavoisier, que previa a su publicación, la nomenclatura es discutida extensamente con muchos otros químicos. Desde 1782, los autores se reunían regularmente en el pequeño Arsenal, el laboratorio químico de Lavoisier en la Rue Neuve-des-Bons Enfants, en París. Bergman, cuyas obras había traducido al francés Guyton de Morveau, y Macquer, abogaban por una reforma. El 18 de abril de 1787, se somete esta a la aprobación de la Academia de Ciencias. Pedro Gutiérrez Bueno (1745-1822) publica un año después su primera traducción al español.

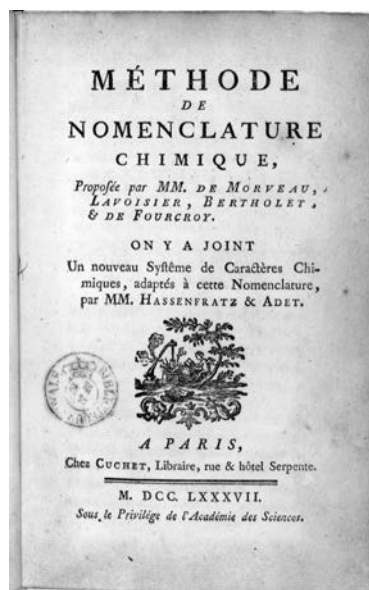


Figura 7. Portada del “Méthode de nomenclature chimique”.

Fuente: gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

Una simple palabra permitía reconocer que una sustancia combustible formaba parte de una combinación; si se combinaba con el principio acidificante y en que proporción; con que base; y si el ácido o la base se encontraban en exceso. Expresiones equivalentes desprovistas de sentido tales como “lana philosophica” y “pompholix” se sustituyen por óxido de zinc, aunque quedan todavía restos pintorescos de la antigua nomenclatura. Así, el color rosa del sulfuro de manganeso se denomina “couleur de cuisse de nymphe émue”, como cuando los autores aprendieron química. Se establece la composición de centenares de sustancias a partir de raíces griegas y latinas. A cada sustancia se le asigna un nombre determinado, procurando que en el caso de las sustancias simples se reflejen sus características y que las compuestas se expresen en función de sus constituyentes simples. Se propone por tanto nombrar a los ácidos y a las bases según sus elementos, y a las sales según los ácidos y las bases integrantes. Berthollet, aventuró que podría haber objeciones a un cambio tan radical. Algunos químicos como Thomas Thomson (1773-1852) pusieron el grito en el cielo. Richard Kirwan (1733-1812) sostenía que el cambio complacía solo a los estudiantes perezosos. Pero los puntos de vista de Lavoisier prevalecen. Thomas Charles Hope (1766-1844), profesor en la Universidad de Edimburgo es el primero que la adopta en sus lecciones públicas y el Dr. Lyman Spalding (1775-1821) en Hanover, New Hampshire, padre de la farmacopea médica, publica tratados químicos en el nuevo sistema.

Los coautores del método de nomenclatura químico sobrevivieron a la Revolución y ocuparon importantes puestos con Napoleón. Berthollet llegó a ser amigo personal de Bonaparte, a quien acompañó a Egipto, y después de la caída de Napoleón fue elevado a la nobleza por los reyes. De los 151 miembros de la “Commission des Sciences et Arts”, creada tras la conquista de Alejandría en julio de 1798, noventa eran ingenieros o técnicos y solo cinco, científicos establecidos: Gaspard Monge (1746-1818), C. L. Berthollet, Jean Baptiste Joseph Fourier (1768-1830), Étienne Geoffroy Saint Hilaire (1772-1844) y Déodat Gratet de Dolomieu (1750-1801). Los sabios eran relativamente jóvenes ya que la edad media rondaba los 25 años. De Fourcroy fue nombrado conde por Napoleón. Guyton de Morveau ascendió a director de la Escuela Politécnica, aunque fue obligado a dimitir cuando se restauró la monarquía porque había votado a favor de la muerte de Louis XVI.

Berthollet estaba interesado en la naturaleza de la afinidad y en el origen de las fuerzas causantes de las combinaciones química. Consideraba que la masa de la sustancia reaccionante era solo uno de los muchos factores que decidían el curso de una reacción. La idea es incorporada más adelante en la bien conocida, aunque erróneamente denominada, “ley de acción de masas” de los noruegos Cato Maximilian Guldberg (1836-1902) y Peter Waage (1833-1900), cuñados. Berthollet intenta explicar los fenómenos químicos con leyes físicas, abriendo así el camino más fecundo para el avance de la química. Usa principios dinámicos en sus razonamientos. Extrañamente, no acepta, al igual que Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932) más tarde, las ideas de la teoría atómica. Postula, además, incorrectamente,

que la proporción de dos elementos que entran a formar parte de un compuesto puede variar en todas las proporciones entre el valor máximo y mínimo posible. La opinión de Berthollet sobre las proporciones indefinidas era aún ampliamente aceptada en la primera década del siglo XIX.

Conviene, no obstante, tener en cuenta que análisis exactos de sólidos no producen relaciones constantes de oxígeno a metal en los metales calcinados (óxidos), un fenómeno que fue interpretado mucho más tarde. Además, muchos compuestos de metales con metales, o de metales con metaloides presentan una variación en su composición que depende de las condiciones de preparación. Nikolai Semenovitch Kurnakov (1860-1941) sugiere en 1914 denominar “berthólidos” a las aleaciones y demás compuestos de composición indefinida, reservando el nombre de “daltónidos” para los compuestos ordinarios (de estequiometría definida). Afortunadamente, la existencia de tales bertólidos está limitada en general a regiones de temperaturas bastante elevadas, donde se produce a menudo la formación de cristales mixtos.

No hay duda, en efecto, de que Proust tenía razón frente a Berthollet cuando demostró que la variabilidad de la composición de los óxidos de plomo resultaba simplemente de la mezcla en proporciones variables, de algunos óxidos perfectamente definidos. Joseph Louis Proust (1754-1826), alumno de Rouelle (al igual que Lavoisier), farmacéutico como su padre, profesor de Química primero en Vergara (1770-80), después en la Academia de Artillería de Segovia (1788-99), y más tarde en la Universidad de Madrid (1799-1807; Laboratorio de la Corte), se opone al punto de vista de Berthollet, y presenta evidencia experimental a favor de que los metales forman óxidos y sulfuros de composición definida (ley de las proporciones constantes, 1799). También reconoce que, si un metal forma dos óxidos, cada uno tiene una composición definida y no existe producto que responda a una composición intermedia. Con esta observación llega a estar próximo al descubrimiento de la ley de las proporciones múltiples. Las tropas francesas que ocuparon Madrid, según unas versiones, y el populacho según otras, destruyeron su espléndido laboratorio. Retornó a Francia, recibiendo la Orden de la Legión de Honor en 1810, y durante años fue un hombre relativamente pobre hasta que, en 1816, sus circunstancias mejoraron y fue elegido, gracias a la insistencia de Berthollet, Chaptal y Gay Lussac, miembro de la Academia Francesa de Ciencias.

Durante el período de su estancia en España, el capitán Juan José Muñarriz, discípulo suyo, tradujo en 1794 el “Tratado de Química” de Lavoisier. Francisco Carbonell y Bravo (1768-1837), farmacéutico y médico, trabajó con él dos años y publica en 1796 la “Pharmacia elementa Chimicae” conforme a las nuevas teorías químicas. La mayor parte de los catedráticos de química que profesan en la España del siglo XIX fueron alumnos suyos. El gobierno y las instituciones privadas procuraban atraer a los buenos elementos. Ejemplos claros son los intentos (1806 y 1815) de captación de Mathieu Orfila (1787-1853) por Madrid, el segundo cuando ya era famoso en París, pero aún súbdito español. Orfila, natural de Mahón, profesor de

Química de la Universidad de París, publica el “*Traite de Poisons Tires des Règnes Minéral, Végétal et Animal, on Toxicologie General*” y es considerado padre de la Toxicología.

Basándose en relaciones cuantitativas encontradas en estudios estequiométricos, John Dalton (1766-1844) descubre en 1803 su conocida ley de las proporciones múltiples. En 1808 publica la primera parte del libro “*New System of Chemical Philosophy*”, y propone la idea de que la materia está compuesta de pequeñas partículas discretas. Este concepto data de los antiguos griegos (Demócrito: “*De Rerum Natura*”, 400 años a. C.), y había sido reintroducido por Gassendi en 1592, tras el estudio de los textos existentes de Epicuro (341 a. C.) que a su vez los había recogido de Demócrito del que solo se conservan escasos fragmentos originales. La teoría de Dalton iba mucho más allá, explicaba la ley de la conservación de la masa, así como las leyes de la composición definida y de las proporciones múltiples. Dalton reconoce que dado que los compuestos se forman por unión de diferentes elementos cuyos pesos relativos difieren y pueden expresarse numéricamente, su composición puede expresarse cuantitativamente. Construye una tabla de pesos atómicos, tomando como referencia el peso del hidrógeno (elemento más ligero) igual a uno, aunque sus datos son inexactos.

A pesar de que la hipótesis de Dalton, simple y atractiva fue aceptada por Berzelius, Davy rehusó aceptar arbitrariamente la suposición de que el agua está compuesta de un átomo de hidrógeno y uno de oxígeno. Es por lo que William Hyde Wollaston (1766-1828) propone el uso del término “peso equivalente” en lugar del “peso atómico” de Dalton, en un trabajo titulado: “*A synoptic scale of chemical equivalents*”, *Phil. Trans.* 104 (1814) 1-22, publicado seis años más tarde que “*On super-acid and sub-acid salts*” (*Phil. Trans.* 98 (1808) 96-102), donde también aporta evidencia de lo que conocemos como ley de las proporciones múltiples. Su extrema precaución, combinada con el hecho de que cuando hacía una proposición sabía que era cierta, le dieron el sobrenombre de “*The Pope*”. Fue secretario de la “*Royal Society*” y Berzelius disfrutó de su compañía en sus visitas a Inglaterra. De los trabajos químicos de Wollaston, la mayoría versan sobre química analítica; su primera investigación química importante fue el estudio del platino crudo, que produjo importantes resultados científicos y tecnológicos. Como consecuencia del cuidadoso examen del metal crudo, hacia 1804 había identificado dos nuevos elementos: paladio y rodio (la extraña conducta de Wollaston de anunciar el descubrimiento del paladio mediante noticias anónimas es bastante inexplicable).

Todo este trabajo es realizado en la pequeña escala por la que Wollaston se hace famoso. Otro importante descubrimiento, un proceso para hacer el platino maleable (que le reportó pingües beneficios), fue fruto de este trabajo. Este metal es descrito por primera vez con rigor científico por el español Antonio de Ulloa de la Torre Giral (1716-1795), en la parte referente a la geología que figura en la “*Relación histórica del viaje a la América meridional* (libro VI, Cap. 10, Vol. 2, p. 606)”, que publicó en colaboración con Jorge Juan Santacilia (1713-1773). Ulloa dice haber encontrado en las arenas auríferas del

Río Pinto (Chocó, Nueva Granada) en 1736 una “piedra de tanta resistencia que no es fácil romperla ni desmenuzarla con la fuerza del golpe sobre el yunque de acero”. Un metal que los nativos denominaban platina y que era considerado como plata impura, de escaso valor, dado su elevado punto de fusión, su dureza y su poca maleabilidad. Pierre François Chavaneau (1754-1852), profesor en Vergara, consigue la purificación del platino (17 de mayo de 1786), al parecer con la participación de Fausto Fermín Elhuyar (1755-1833), dotando a España durante unos años del monopolio (Fig. 8) de una nueva industria. El método de purificación se mantuvo en secreto por orden real y fue redescubierto por Wollaston, llevando su nombre.

En 1808, Gay Lussac publica un trabajo sobre la combinación de los volúmenes gaseosos, “Sur la combinaison des substances gazeuses les unes avec les autres” (Mémoires de la Société d’Arcueil, tomo II, p. 207, 1809) y encuentra, de manera consistente, que las relaciones de volúmenes en

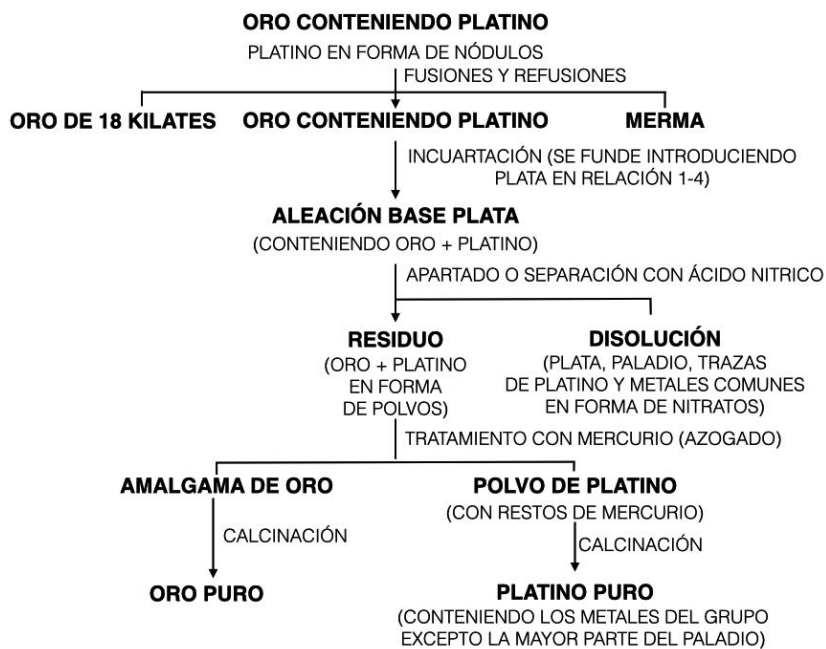


Figura 8. Esquema del procedimiento de purificación del platino, empleado en las Casas de la Moneda pertenecientes a la Presidencia de Santa Fe. Tal procedimiento permitió a los españoles la manufactura del metal, fabricando diversos objetos que produjeron asombro en los países europeos.

Fuente: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC; R. MORENO, en “II Centenario de Don Antonio de Ulloa”, M. Losada y C. Varela (Eds.), Escuela de Estudios Hispanoamericanos - CSIC, Archivo General de Indias, Sevilla, 1995, p. 87).

mezclas gaseosas son pequeños números enteros. Este resultado parecía contradecir la teoría atómica de Dalton ya que, si un volumen de cloro y uno de hidrógeno daban dos volúmenes de cloruro de hidrógeno, entonces los átomos de cloro e hidrógeno debían dividirse, una imposibilidad lógica si la teoría atómica fuera cierta.

Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro (1776-1856), Comte de Quaregna et de Ceretto, reconcilia el dilema en 1811, en su famoso trabajo "Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons", *Journal de Physique, de Chimie et d'Histoire naturelle*, 73 (1811) 58-76 (ed. 14 de julio), suponiendo que volúmenes iguales de gases bajo las mismas condiciones contienen el mismo número de partículas, que llama "moléculas". Argumenta, que estas moléculas gaseosas se dividen en sus medias moléculas cuando reaccionan. Supone, en efecto, que los gases elementales contienen más de un átomo, pero nunca utiliza este término. Dalton rehusó aceptar la ley de Gay-Lussac y así no pudo apreciar la notable y revolucionaria perspicacia de Avogadro. En la Tabla 2 se recogen las leyes ponderales y volumétricas.

Tabla 2. Leyes ponderales y volumétricas

<p><i>1791, Jeremias Benjamin Richter</i> Ley de los pesos de combinación (proporciones recíprocas): los pesos de dos elementos (o múltiplos sencillos de estos pesos) que reaccionan con el mismo peso de un tercer elemento, también pueden reaccionar entre sí.</p>
<p><i>1799, Joseph Louis Proust</i> Ley de las proporciones constantes: muestras diferentes de una sustancia contienen los elementos en las mismas proporciones.</p>
<p><i>1803, John Dalton</i> Ley de las proporciones múltiples sencillas: cuando dos elementos se combinan para formar más de un compuesto, los pesos de uno de los elementos que se combinan con el mismo peso del otro están en la relación de números enteros pequeños.</p>
<p><i>1810, Joseph Gay Lussac</i> Ley de los volúmenes de combinación: los volúmenes de gases que reaccionan entre sí o que se producen en una reacción química están en la relación de números enteros pequeños.</p>
<p><i>1811, Amedeo Avogadro</i> Ley de Avogadro: igual número de moléculas están contenidas en volúmenes gaseosos cualesquiera iguales, bajo las mismas condiciones.</p>

4

Átomos y moléculas

“There, is in fact, but no one science of chemistry and one set of atomic weights”

Sir WILLIAM A. TILDEN, Cannizzaro Memorial Lecture. J. Chem. Soc. 101 (1912) 1677-1693, p. 1691. <<https://doi.org/10.1039/CT9120101677>>

Dalton supone que cada partícula última de un elemento (átomo) tiene un peso distintivo, el peso atómico. Analizando un óxido u otro compuesto, resulta posible calcular las proporciones reales de los átomos, si se conoce de antemano el peso atómico. Si el hidrógeno y el oxígeno se combinan en una relación 1:8, por ejemplo, ello implica que el peso atómico del oxígeno es ocho veces el del hidrógeno, pero solo si los átomos están presentes en números iguales (HO, H₂O₂, etc), mientras que si el agua resulta ser H₂O entonces los átomos de oxígeno deben ser 16 veces más pesados que los de hidrógeno. La decisión acerca de la composición molecular se efectuaba, no obstante, sobre la base de los pesos atómicos supuestos. No parecía haber manera de romper este argumento circular, por lo que la hipótesis atómica se acogía con frialdad en algunos círculos.

Dalton representa a los átomos como esferas y al cambio químico como la unión de uno o más átomos de un elemento con átomos de otros elementos. Así, cuando se calienta en el aire un átomo de mercurio, se une con otro de oxígeno para formar óxido de mercurio. Millones de estas partículas aparecen al ojo formalmente como un montón de polvo rojo. Utiliza en la enseñanza de la teoría atómica durante treinta años, como modelos, esferas de madera de 1 pulgada de diámetro, construidas por el Peter Ewart (1767-1842), ingeniero británico, que llegó a ser con Dalton vicepresidente de la “Manchester Literary and Philosophical Society”. Aunque la mayor parte de ellas

han desaparecido, algunas todavía se conservan en el Museo de Ciencias de Londres.

Dalton observa que el carbono se une con el oxígeno en la relación de 3 a 4 para formar monóxido de carbono. El carbono también se une con el oxígeno para formar dióxido de carbono gaseoso en la relación de 3 a 8. En lo que respecta a los óxidos de nitrógeno, que Cavendish y Davy habían investigado, encuentra que la misma cantidad de nitrógeno se une con una, dos y cuatro partes de oxígeno para formar tres compuestos distintos. Estudia otros dos gases, etileno y metano, y halla que el metano contiene exactamente dos veces más hidrógeno que el etileno. Usando los modelos atómicos, formula la respuesta a estos hechos y descubre una ley fundamental en química. Berzelius estableció más tarde la misma como sigue: “en una serie de compuestos formados con los mismos elementos, existe una relación simple entre los pesos de uno y el peso fijado del otro elemento”. Escribe a Dalton para decirle que “esta ley de las proporciones múltiples” era un misterio sin la hipótesis atómica.

El 21 de octubre de 1803, Dalton hace en la “Manchester Literary and Philosophical Society” (de la que llegó a ser secretario), ante siete personas, su primer anuncio público de los pesos relativos de los átomos, dando lectura a un trabajo sobre la solubilidad de los gases (Theory of the absorption of gases by water). Es invitado por la “Royal Institution” de Londres a pronunciar una conferencia ante una gran y distinguida audiencia. Sus trabajos son traducidos al alemán y continúa extendiendo y clarificando su teoría. Hace una gira por Escocia en 1807 y Thomas Thomson incorpora la teoría atómica a su “System of Chemistry”. Al año siguiente, Dalton amplía la hipótesis en su propio “New System of Chemical Philosophy”. Dalton idea un grupo de símbolos cuyo carácter gráfico contribuye probablemente a su aceptación. Se trata de círculos (dada la forma esférica de los átomos) que contienen líneas, puntos o letras de distintas clases, que representan los átomos de diferentes elementos (Fig. 9).

Dalton no dispuso de medios para determinar las fórmulas correctas de los compuestos y arbitrariamente eligió fórmulas lo más sencillas posible, escribiendo HO para el agua y HN para el amoníaco. Así pues, sus pesos atómicos para el oxígeno y el nitrógeno eran los pesos equivalentes de estos elementos. Berzelius, empleando los argumentos que se mencionan más adelante selecciona los múltiplos correctos de los pesos equivalentes para la casi totalidad de los elementos (sus valores para el sodio, potasio y plata eran el doble de los modernos); pero no todos los químicos aceptaron sus valores, y el acuerdo general de que el agua es H_2O y no HO no se logró hasta 1858. En virtud de esta incertidumbre en torno a los pesos atómicos, algunos químicos de la época, incluyendo a Davy, optan por emplear solo los pesos equivalentes.

La noción de molécula se encuentra ausente en la hipótesis atómica de Dalton. No se trata de una simple cuestión de nomenclatura, pues no habría inconveniente alguno en llamar “átomos compuestos” a las moléculas, siempre que se admita que átomos de un mismo elemento pueden unirse entre sí,

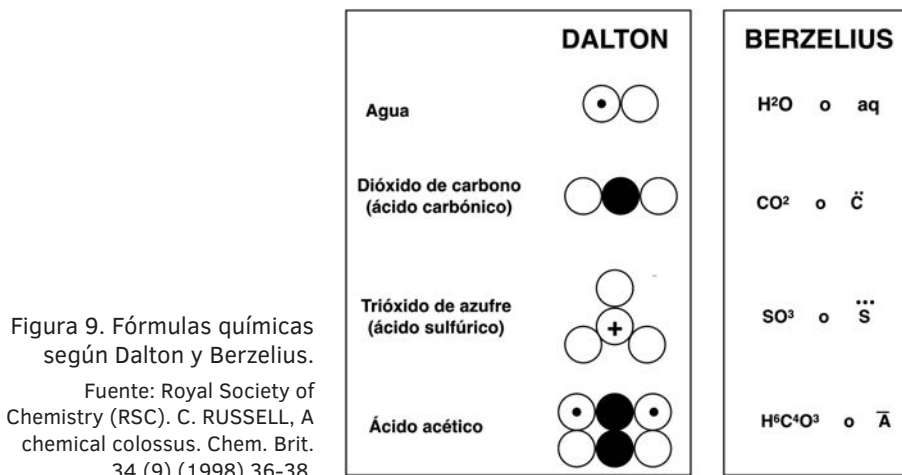


Figura 9. Fórmulas químicas según Dalton y Berzelius.

Fuente: Royal Society of Chemistry (RSC). C. RUSSELL, A chemical colossus. Chem. Brit. 34 (9) (1998) 36-38.

dando lugar a “átomos compuestos” (moléculas) por unión de átomos iguales. Esta suposición no es hecha ni explícita ni implícitamente por Dalton, quien no concebía la idea de un átomo compuesto por átomos iguales entre sí. Ahí radica la mayor limitación de su doctrina, limitación que obstaculizó el desarrollo de la química de una manera seria, ya que fue compartida por Berzelius y se necesitó una larga época de discusiones laboriosas para superarla, lo cual se hizo, de una manera definitiva, recién concluido el Congreso de Química de Karlsruhe.

Berzelius capta con rapidez la potencial relevancia de la teoría para toda la química y enuncia su propio conjunto de reglas para la combinación de los átomos. Por ejemplo, un compuesto dado podría ser de la forma AB_n y no A_2B_n , basando sus conclusiones en un gran número de análisis cuantitativos de compuestos binarios. Estas reglas no dejaban de ser arbitrarias, pero no tanto como las de Dalton. La mayor parte, como conocemos hoy día, resultaron correctas. Su versión del atomismo fue llamada teoría corpuscular. Berzelius, conocidos los pesos atómicos, procede, en la mejor tradición sueca, a analizar centenares de compuestos inorgánicos. Con este nuevo sistema de notación (básicamente el que se usa hoy) es capaz no solo de predecir la composición atómica de todos estos compuestos, sino también de escribir (Fig. 9) sus fórmulas químicas (los números de las fórmulas no eran entonces escritos como subíndices). Al principio propone indicar el oxígeno mediante un punto colocado sobre el símbolo del elemento combinado con él, pero esta parte de su sistema apenas sobrevivió. Estos símbolos son, generalmente, las letras iniciales de los nombres, más otra letra cuando es necesario. En algunos casos se usan las letras iniciales de los nombres latinos: Fe, para el hierro (ferrum); Cu, para el cobre (cuprum); Ag, para la plata (argentum); Au, para el oro (aurum); Hg, para el mercurio (hydrargyrum). El sistema de los símbolos químicos se propone en 1811, no tardando mucho Berzelius en encontrar seguidores, por lo que el atomismo químico dejó de

asociarse con las fórmulas pictóricas de Dalton, o de limitarse a sus tentativas reglas de composición.

Si el atomismo químico fue concebido por Dalton, es Berzelius quien lo promueve y populariza. Hasta cierto punto, el químico irlandés William Higgins (1766-1825) se había anticipado a las ideas de Dalton, al publicar en 1789, un libro en el que se concretaba el concepto de combinación atómica y ley de las proporciones múltiples; pero estas ideas no llegaron a la mayoría de los químicos. Berzelius determina el peso atómico de 54 elementos. Como puede pensarse, la mayor dificultad radicaba en la obtención de compuestos puros para análisis. En algunos casos sus valores son incorrectos, bien porque no se disponía de los métodos de purificación adecuados, o porque no se advertían como necesarios.

Los aspectos fundamentales de la revolución química (elementos, principios, química neumática, combustión, calcinación, nomenclatura, combinación química, afinidad química) lanzada por Lavoisier se consolidan en una segunda etapa de metrología química (estequiometría, pesos atómicos, etc) basada fundamentalmente en la teoría atómica de Dalton, todo lo cual permite llevar a cabo la consolidación de la química científica a lo largo del siglo XIX. De todos los problemas planteados, solo uno de ellos, el relacionado con la afinidad química, tendrá que esperar dos siglos más para explicarse satisfactoriamente en términos atomísticos.

Berzelius comenzaba por asignar fórmulas a los compuestos, fórmulas que debían ser coherentes entre sí y no contradecir ningún hecho ni ley conocidos. Con las fórmulas asignadas podía determinar pesos atómicos. La primera de las reglas empleada era la ley de Pierre Louis Dulong (1785-1838), uno de sus discípulos, que llegó a ser director de la École Polytechnique y, Alexis Thérèse Petit (1791-1820), enunciada en 1819: “el producto del peso atómico de un elemento por su calor específico es constante” (para las sustancias elementales sólidas más pesadas, de pesos atómicos superiores a 35, de unas 6,2 cal por grado y por mol). Aunque hoy día se sabe que esta regla es solo aproximada resultó utilísima cuando se trataba de decidir si el peso atómico correcto de un elemento era su equivalente o algún múltiplo de él. Así, el calor específico del bismuto es 0,0294 cal/g. Al dividir 6,2 por este se obtiene 211 como valor aproximado del peso atómico del bismuto; el peso atómico real del bismuto es 209.

El segundo principio empleado por Berzelius fue la ley del isomorfismo, enunciada en 1820 por su discípulo Eilhard Mitscherlich (1794-1863), sucesor de Klaproth en la cátedra de Química de la Universidad de Berlín, según la cual, cuando dos sustancias cristalizan en formas parecidas suelen tener fórmulas análogas. Así, conociendo el número de átomos de un elemento en un compuesto, se podría deducir el número de átomos de un elemento similar en un compuesto isomorfo de aquel.

Una aplicación interesante de la regla del isomorfismo fue realizada por el químico inglés Henry Enfield Roscoe (1833-1915) para la determinación atómica del peso correcto del vanadio. Berzelius había atribuido en 1831 un peso atómico de 68,5 a dicho elemento. En 1867, Roscoe anunció que la

fórmula correspondiente al mineral vanadinita era diferente a las fórmulas de otros minerales isomorfos con él, tales como apatito $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$; piromorfita, $\text{Pb}_5(\text{PO}_5)_3\text{Cl}$; mimetita, $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$; vanadinita, $\text{Pb}_5(\text{VO}_3)_3\text{Cl}$ (errónea). La fórmula análoga para la vanadinita es $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$. Investigando de nuevo los compuestos de vanadio, Roscoe halló que esta última fórmula era, indudablemente, la correcta y que Berzelius había aceptado el óxido VO, monóxido de vanadio, como una sustancia elemental. Hoy se acepta como peso atómico del vanadio 50,95.

El método de la analogía química, basado en la consideración de que las sustancias de propiedades químicas análogas tienen ordinariamente fórmulas similares, se emplea también en ese período. En medio de esta vaguedad y sin asidero lógico, Berzelius se movió con una eficacia y una elegancia inigualables en el campo de la química y con ello, demostró claramente poseer una gran intuición química.

En cuanto a las leyes de Gay Lussac, Berzelius no pudo menos que aceptarlas: no podía evitarlas dado que eran leyes experimentales. La hipótesis de Avogadro fue aceptada por Berzelius solo para el caso de sustancias gaseosas simples, lo cual permitió, entre otras cosas, asignar al agua la fórmula H_2O (2 volúmenes de hidrógeno + 1 volumen de oxígeno = 2 volúmenes de agua) en lugar de HO, asignada por Dalton. Esta modificación condujo a llevar la relación H/O = 1/8 de Dalton a H/O = 1/16, lo que representó una modificación importante que condujo, a su vez, a modificaciones en los pesos atómicos de otros elementos.

Desafiando las dificultades prácticas de obtención de compuestos orgánicos en estado puro y los antiguos argumentos acerca de la necesidad de una fuerza vital para producirlos, Berzelius determina con la ayuda de un aparato de combustión, ideado por él, la fórmula empírica de media docena de compuestos tales como ácido oxálico y glucosa, y encuentra en todos los casos, sorprendentemente, una relación de números enteros. ¿Qué ocurre con el vasto número de sustancias asociadas con los organismos vivos, aquellas que constituyen el campo de la ciencia de la química orgánica, en su infancia? Es de hecho, el primer químico en preguntarse seriamente la cuestión: ¿puede la teoría atómica aplicarse a los compuestos orgánicos? En unos meses reúne resultados suficientes como para demostrar que la teoría atómica es susceptible de aplicación tanto a los compuestos orgánicos como a los inorgánicos.

El descubrimiento de la primera pila eléctrica por Alessandro Volta (1745-1827) en 1800 (Royal Society of London, 20 marzo) va a proporcionar una gran conmoción en el campo de la química. Volta presenta su pila a Napoleón, quien le recompensa con una ingente suma de dinero para que construya una gran pila (se dice que Napoleón también donó una pila a Davy). En unos meses, dos químicos ingleses, William Nicholson (1753-1815) y Anthony Carlisle (1768-1840) en Londres, encuentran la inesperada descomposición del agua cuando se conecta a ambos polos de una pila y descubren el fenómeno inverso al que Faraday más adelante denomina electrólisis. Algo después Hunphry Davy (1778-1829), usa esta técnica para

descomponer disoluciones y materiales fundidos, aislándose así, en 1807, el sodio y el potasio al estado de metales. En 1808, Berzelius, descubre el cátodo de mercurio y obtiene una misteriosa amalgama de amonio. Davy sigue la pista y aísla el magnesio, el calcio, el estroncio y el bario empleando un cátodo de mercurio y destilando el mercurio de la amalgama resultante. Estos descubrimientos fueron eclipsados, si cabe, por las explicaciones teóricas ideadas en torno a los mismos. Berzelius formula una teoría de la afinidad química en términos eléctricos e impone en todo el campo de la química su hipótesis dualista. Para Berzelius cada compuesto es polar y se mantiene unido por algún tipo de atracción electrostática. La antigua doctrina de los opuestos no había perdido nunca su protagonismo entre los científicos, y esto hizo fácil la aceptación de una nueva “física de los contrarios”. Lo que determina la polaridad de un elemento es su posición en una serie electroquímica que va desde el elemento más electronegativo (oxígeno) hasta el más electropositivo (potasio). Los generadores electroquímicos derivados de la pila de Volta van a permitir disponer de corriente continua y serán la base de prodigiosos avances en el electromagnetismo y en la electroquímica. Con el descubrimiento de Volta, se hace posible pues un nuevo método de análisis: la electrólisis. Gracias a esta técnica, el número de elementos químicos descubiertos aumenta durante el siglo XIX.

En 1833 Michael Faraday (1791-1867) da a conocer su teoría y leyes cuantitativas de la electrólisis, una de las generalizaciones más exactas de la ciencia: la cantidad de electrólito descompuesto en una electrólisis es proporcional a la intensidad de la corriente, y a su duración, y el peso depositado de una sustancia es proporcional al peso equivalente de la misma. Estas leyes conducen a través del subsecuente trabajo de George Johnstone Stoney (1826-1911), Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821-1894) y Joseph John Thomson (1856-1940), al reconocimiento de que la materia es eléctrica en naturaleza. También condujo a la idea de iones (cationes y aniones), electrodos (ánodo y cátodo), electrólitos, términos que Faraday acuña con la ayuda de su amigo William Whewell (1794-1866), filólogo de Cambridge, erudito clásico e historiador de la ciencia, así como a la electrodeposición, coulometría y análisis electroquímico. Las leyes de la electrólisis suministraban un método independiente para determinar equivalentes, aunque, por haberlo rechazado Berzelius, los químicos no lo adoptaron inmediatamente. La teoría dualista de Berzelius no permitía aceptar la hipótesis de Avogadro según la cual podían unirse entre sí dos átomos, por ejemplo de hidrógeno, oxígeno o nitrógeno. Los descubrimientos posteriores en el campo de la química orgánica fueron los factores principales del fracaso de la hipótesis dualista, aunque la objeción teórica más seria se asienta en bases puramente físicas: la confusión entre los significados de intensidad de corriente y cantidad de electricidad.

Avogadro en su “Essai” distingue claramente entre diversas partículas en juego (la nomenclatura actual entre paréntesis): moléculas constituyentes (moléculas de sustancias simples), moléculas integrantes (moléculas de sustancias complejas) y moléculas elementales (átomos). Avogadro parte

de una hipótesis que ya Dalton había examinado y rechazado: “volúmenes iguales de diferentes gases contenían el mismo número de moléculas”. De ello deduce de inmediato que la razón entre las densidades de dos gases representa también la razón entre las masas de sus respectivas partículas. Avogadro supone que los átomos de un gas simple pueden combinarse entre sí y luego reaccionar con otro gas; sus moléculas integrales podían escindirse y formar otras moléculas integrales nuevas de distinta composición.

Los esfuerzos de André-Marie Ampère (1775-1836) y de Dumas, que desarrolla el método de la densidad del vapor para determinar masas moleculares (idea originaria de Gay Lussac, 1815) para reavivar la hipótesis de Avogadro, permanecieron inadvertidos. El enunciado de Ampère, contenido en una carta a Monsieur Le Comte Berthollet, publicada en los “Annales de Chimie” del año 1814, tiene un origen independiente y un carácter distinto al de Avogadro. Las razones aducidas por Ampère son geométricas y se basan en las propiedades físicas de los gases. También está de acuerdo con Avogadro en la afirmación de que la molécula de una sustancia simple puede estar formada por más de un átomo (usamos la nomenclatura moderna, no la de Ampère). Dumas reconoce la diferencia entre el átomo de los físicos (molécula) y el átomo de los químicos (átomo), y dijo alguna vez, que le hubiera gustado que la palabra átomo nunca hubiera sido inventada. Incluso los químicos, que se supone hacen uso de la idea de Avogadro olvidan toda referencia a su origen.

Charles Frederick Gerhardt (1816-1856) ignora, en principio, al físico italiano, y Dumas, en el trabajo sobre las densidades de vapor, solo lo menciona en un pasaje que forma la conclusión de la memoria. Sin embargo, quien más se acerca a las ideas modernas y, además, utiliza las palabras moléculas y átomos en sus actuales acepciones es Marc Antoine Augustin Gaudin (1804-1880), calculador durante 30 años del “Bureau de Longitudes” y conocido por su obra “L’Architecture du Monde des Atomes, dévoilant la structure des composés chimiques et leur cristallogénie”. La formulación, que es exactamente la actual (con alguna limitación) de la hipótesis de Avogadro y Ampère, está contenida en “Recherches sur la structure intime des corps inorganiques définis”, trabajo publicado en 1833 en “Annales de Chimie et de Physique” y reeditado en “The Journal of the Japanese Society for the History of Chemistry” en el N.º 6 correspondiente a 1977.

Gerhardt, sin embargo, apuesta por la vuelta al planteamiento de Avogadro como fundamento de la evaluación de las masas atómicas (Tabla 3) teniendo en cuenta la diferencia entre átomos y moléculas de sustancias simples. En 1843, se adhiere al denominado “sistema de dos volúmenes”, en el que los pesos atómicos de los compuestos volátiles se ajustan con los pesos de dos volúmenes de hidrógeno en lugar de hacerlo con cuatro, o lo que es lo mismo, la fórmula H_2O en lugar de la H_4O_2 que Liebig había empleado como patrón y que había dado origen a que las fórmulas fueran dobles a las hoy utilizadas. Solo su falta de popularidad y su temprana muerte evitaron que los químicos aceptasen sus ideas y se diesen cuenta del pleno significado de la hipótesis de Avogadro, años antes de la fecha en que realmente lo hicieron.

Tabla 3. Pesos atómicos de Berzelius, Gerhardt y siglo XX*

Elementos	Símbolos	Berzelius	Gerhardt	Siglo XX
Hidrógeno	H	1	1	1,00
Oxígeno	O	16	16	16
Azufre	S	32,2	32	32,06
Cloro	Cl	35,47	35,5	35,45
Bromo	Br	79,8	80	79,96
Iodo	I	126,8	127	126,85
Nitrógeno	N	14,1	14	14,04
Fósforo	P	31,5	31	31,0
Arsénico	As	75,1	75	75,0
Carbono	C	12	12	12,00
Silicio	Si	44,4	-	28,4
Estaño	Sn	117,6	58,75	119,0
Bario	Ba	137,42	68,5	113,4
Estroncio	Sr	87,3	43,8	87,6
Calcio	Ca	40,2	20	40,1
Magnesio	Mg	25	12,5	24,36
Manganeso	Mn	55,1	27,8	55,0
Hierro	Fe	56,1	28	55,9
Cinc	Zn	65	32,75	65,4
Cadmio	Cd	111,6	57,7	112,4
Cobre	Cu	63,41	31,75	63,6
Plomo	Pb	207,12	103,5	206,9
Mercurio	Hg	200,2	100	200,0
Plata	Ag	215,6	108	107,93
Potasio	K	78,3	39	39,15
Sodio	Na	46,5	23	23,05
Litio	Li	13	6,5	7,03

(*) D. PAPP, C.E. PRELAT, "Historia de los Principios Fundamentales de la Química", Espasa-Calpe, Buenos Aires, 1950, p. 137.

Pero los casos de Avogadro, Ampère y Gaudin fueron aislados y sus ideas cayeron en el olvido o en el descrédito, en virtud de la extraña obcecación con que Dalton rechazó las mismas y, sobre todo, por haber sido combatidas por Berzelius, ya que, representaban un serio inconveniente para sus ideas electroquímicas. Desgraciadamente, tuvieron que transcurrir cincuenta años de confusión acerca de los pesos atómicos antes de que Cannizzaro reavivara la hipótesis de Avogadro, en el congreso celebrado en Karlsruhe, el 3 de septiembre de 1860, al que acudieron 140 distinguidos químicos de todo el orbe (Tabla 4), en contestación a la llamada formulada por Friedrich August Kekulé von Stradonitz (1829-1886), ayudado por Charles-Adolphe Wurtz (1817-1884) y Karl Weltzien (1848-1869). Las cuestiones sometidas al Congreso fueron preparadas por una Comisión designada "ad hoc" y hacían referencia a los términos átomo y molécula, así como al concepto empírico de equivalente.

William Odling (1829-1921) sostuvo la tesis de que no se puede pensar en asignar varios pesos atómicos a un mismo elemento, ya que solo podía admitirse para cada elemento un peso único, invariable. Dumas acepta el punto de vista de Odling y propone el sistema de los pesos atómicos de Berzelius. Stanislaw Cannizzaro (1826-1910), profesor de Química de la Universidad de Génova, actúa en defensa de la doctrina de Gerhardt, con ligeras variantes en los pesos atómicos de algunos metales, avalados por investigaciones propias: "Ahora que Gerhardt ha muerto, bien se podría hacer justicia a sus ideas".

Cannizzaro defiende sus ideas con pasión, y no alcanzándose ningún consenso, previa a la partida de los concurrentes, Angelo Pavesi de la Universidad de Pavía distribuye separatas del trabajo de Cannizzaro titulado "Sunto di un coso di Filosofia chimica fatto nella Reale Università di Genova", Nuovo Cimento 7 (1858) 321 (Sketch of a Course of Chemical Philosophy), que comenzaba con las siguientes palabras. "Creo que el progreso de la ciencia llevado a cabo en los últimos años ha confirmado la hipótesis de Avogadro, Ampère y Dumas sobre la constitución similar de las sustancias, ya simples o compuestas, de que contienen un igual número de moléculas, y no, en cambio, de igual número de átomos, puesto que moléculas de diferentes sustancias, o las de la misma sustancia en sus diferentes estados, pueden contener un número de átomos diferentes, ya de la misma o distinta naturaleza".

Esta circunstancia ejerce una influencia decisiva sobre Julius Lothar Meyer (1830-1895) y Dimitri Ivanovich Mendeleev (1834-1907) en sus trabajos sobre la tabla periódica. En una nota preliminar a la edición alemana (publicada en 1891) del "Resumen" de Cannizzaro, Lothar Meyer comenta como al dar lectura mas adelante a ese trabajo comprueba con evidente sorpresa como los obstáculos de partida más serios se diluían dando paso a la claridad: "Fue como si las escamas se cayeran de mis ojos y fueran reemplazadas por un sentimiento de certeza tranquilizadora". En 1864 Lothar Meyer publica su bien conocido tratado sobre "Die Modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die chemische Statik" en el que expone en su

Tabla 4. Congreso De Químicos De Karlsruhe

País*	Científicos
Alemania 56-28	Ad. Baeyer, G. Quinke, Landolt, Lothar Meyer, Guckelberger, Streng, E. Winkler, v. Gorup-Besanez, v. Babo, Schneyder, Boeckmann, H. Kopp, H. Will, F. Beilstein, W. Heintz, Heeren, Becker, O. Braun, R. Bunsen, L. Carius, E. Erlenmeyer, O. Mendius, Schiel, Lehmann, H. Ludwig, A. Klemm, R. Muller, J. Nessler, Petersen, K. Seubert, Weltzien, O.L. Erdmann, Hirzel, Knop, Kuhn, Gundelach, Schroeder, R. Schmidt, Zwenger, Geiger, v. Bibra, Grimm, Finck, R. Hoffmann, Naumann, A. Strecker, Kasselmann, R. Fresenius, C. Neubauer, Scherer, v. Schwarzenbach
Austria 7-4	Hlasiwetz, Pebal, Th. Wertheim, V.v. Lang, A. Lieben, Folwarezny, F. Schneider
Bélgica 3-2	Stas, Donny, A. Kekulé
España	R. de Suna
Francia 21-6	A. Béchamp, A. Gautier, C. G. Reichauer, Th. Schneider, J. Nicklés, Boussingault, Dumas, C. Friedel, L. Grandeau, Le Canu, Persoz, Alf. Riche, P. Thenard, Verdét, Wurtz, Jacquemin, Oppermann, F. Schlagdenhaussen, Schutzenberger, Ch. Kestner, Scheurer-Kestner
Inglaterra 17-7	Apjohn, Al. Crum Brown, Wanklyn, F. Guthrie, Anderson, B. J. Duppa, G. C. Foster, Gladstone, Muller, Noad, A. Normandy, Odling, Roscoe, Daubeny, G. Griffeth, F. Schickendantz, Abel
Italia 2-2	Cannizzaro, Pavesi
México	Posselt
Portugal	Mide Carvalho
Rusia 7-3	Sawitsch, Borodin, Mendelyeev, L. Schischkoff, Zinin, T. Lesinski, J. Natanson
Suecia 4-3	J. H. Gilbert, Berlin, C. W. Blomstrand, Bahr
Suiza 6-5	C. Brunner, H. Schiff, C. Marignac, Bischoff, A.v. Planta, J. Wislicenus

(*) Debajo de cada país se indica el número de científicos participantes y el número de ciudades de donde provienen. Charles-Adolphe Wurtz (1817-1884). Account of the Sessions of the International Congress of Chemists in Karlsruhe, on 3, 4 and 5 September 1860.

<<http://www.websserver.lemoyne.edu/faculty/giunta/karlsruhe.htm>>

totalidad las tesis de Cannizzaro. Lothar Meyer, publica en 1870, un trabajo clásico “Die Natur der chemischen Elemente als Funktion ihrer Atomgewichte” (Justus Liebig Annalen der Chemie, supp. 7 (1870), 354-364), describiendo la evolución de su investigación desde 1864.

Una vez resuelta la confusión relativa a los pesos atómicos y pesos equivalentes, se realizan intentos de utilizar los pesos atómicos como base para una sistematización. La “Hélix telúrica” (1862) de Alexandre Émile Beguyer de Chancourtois (1819-1886), geólogo francés; y las octavas (1863) de John Alexander Reina Newlands (1837-1898) son dos de los intentos, cuyos antecedentes remotos se encuentran en las triadas (1829) de Johann Wolfgang Döbereiner (1780-1849). Ordenando los elementos por sus pesos atómicos crecientes, aparecen elementos químicos análogos a intervalos de ocho, a semejanza de las notas de la escala musical. La “Chemical Society” se negó a publicar los resultados de Newlands, por lo que la ley de las octavas no fue conocida, a su tiempo, ni por Lothar Meyer ni por Mendeleev. En 1887 la Sociedad cambia de opinión al otorgarle a Newlands la Medalla Davy (aunque sin llegar a nombrarle miembro, F.R.S., de la institución).

En octubre de 1868 (leída por Menshutki, al encontrarse enfermo el autor) Mendeleev, presenta ante la Sociedad Rusa de Química el trabajo “Sobre la relación de las propiedades de los pesos atómicos de los elementos” (J. Russ. Phys. Chem. Soc., p. 60, 1869), donde aborda la periodicidad de las propiedades químicas. Casi a continuación de publicarse el artículo ruso aparece una traducción alemana. Concibe la tabla periódica mientras sistematiza sus ideas para el libro de texto “Principios de Química” (San Petersburgo, 1868-1870), ejemplar del que se tiran numerosas ediciones en ruso, alemán, inglés y francés. La Tabla del alemán Lothar Meyer, con el volumen atómico en función periódica del peso atómico, fechada en 1868, se publica en 1870. Es una tabla física que coincide, en esencia, con la de Mendeleev, habiendo sido formuladas independiente y casi simultáneamente. Es posible que Meyer modificase algo su versión después de ver la forma que le había dado Mendeleev, y es también verosímil, que la versión posterior de este estuviese influida por la publicación de la tabla de Meyer.

La concepción final del sistema periódico de Meyer y mejor aún de Mendeleev, se considera como uno de los triunfos mayores de la filosofía natural: “las propiedades de un elemento son función periódica de su peso atómico”. Imposible no impresionarse con el cumplimiento de las audaces profecías de Mendeleev, quien predice la existencia de seis elementos que todavía no se habían descubierto y que corresponden a lugares vacantes de la tabla. El monumento que señala la tumba de Mendeleev es una reproducción grande, grabada en mármol, de la tabla periódica. Sin embargo, pese a la afirmación de Mendeleev (en su memoria de 1871) de que el sistema periódico era un sistema natural y exento (al menos en principio) de cualquier tipo de arbitrariedad, no satisfacía plenamente al espíritu. ¿Porqué existen períodos y qué significan realmente? Siendo irregulares ¿cómo es que los pesos atómicos se agrupan de esa forma?, ¿por qué no hay más o menos?, ¿por qué son tan complicados sus valores aritméticos? La

conclusión inevitable a la que se llegaba es que la ley periódica daba era solo un fragmento de la realidad. En 1906 Pattison Muir indicaba: “El futuro decidirá si la ley periódica es la meta largamente buscada, o solo una etapa en la jornada, un descanso mientras se reúne más materiales para seguir avanzando”. Ese futuro estaba bien cerca. La larga serie de trascendentales descubrimientos estaba ya en marcha, y habría de transformar de forma radical nuestros conceptos, dando a la ley periódica un significado nuevo.

Los libros de texto de comienzos del siglo XX no situaban a la tabla periódica entre los tópicos presentados. Para un científico, una ley es una declaración que es matemáticamente correcta, y existían problemas. El peso atómico del cobalto es mayor que el del níquel; de acuerdo con la ley periódica debería ser menor. Lo mismo ocurre en el caso de los pares argón/potasio y telurio/yodo. Se pensaba que la naturaleza era básicamente lógica y que podía describirse matemáticamente de un modo exacto.

La confusión sobre los pesos atómicos casi desapareció en unos cuantos años, y los químicos analíticos podían ya escribir correctamente las fórmulas de sus precipitados. La gravimetría se situó sobre una base sólida, aunque todavía algo empírica. La volumetría también se benefició de este gran avance, pero adolecía (en menor extensión la gravimetría) de una base científica firme hasta el desarrollo de la química física a finales del siglo XIX. La teoría molecular de Avogadro, feliz complemento de la teoría atómica de Dalton permitió el establecimiento riguroso de la valencia química, concepto introducido en 1868 por Karl Hermann Wichelhaus (1842-1927), aclarándose con ella la confusión reinante entre masa atómica y equivalente químico. El sistema periódico de Mendeleev es la culminación sublimada de las ideas de Newland y de Meyer y constituye el exponente, por antonomasia, de la ley periódica según la cual, las propiedades de un elemento son función periódica de su peso atómico. En 1882, la “Royal Society” de Londres concede conjuntamente su medalla Davy a Meyer y a Mendeleev. En su discurso de recepción del Premio Nobel de Química en 1904, Ramsay hace constar que después de haber dado a luz el argón en 1894, y el helio 1895, se inspira en el cálculo de los eka-elementos de Mendeleev para predecir y, en su día, descubrir y encasillar el neón, kriptón y xenón. La Tabla Periódica, en el sentir de Louis de Broglie, Nobel de Física en 1929 es “el inventario de las especies química universales y la clave a la que hay que recurrir para comprender la esencia de las cosas”.

El año 2019, cumpliéndose el 150 aniversario del sistema de clasificación de los elementos ideado por Mendeleev, fue declarado por las Naciones Unidas como el “Año Internacional de la Tabla Periódica de los Elementos Químicos”.

5

Carl Remigius Fresenius padre de la química analítica

“Ein Rat, der im Leben Segen Schafft: Vertraue Gott und der eigenen Kraft“

C. R. FRESENIUS

D. S. MOORE, W. FRESENIUS, *Fresenius J. Anal. Chem.* 358 (1997) 453-455, p. 455.

Carl Remigius Fresenius (1818-1897), al contrario que otros distinguidos químicos de su época, se reconoce asimismo como analítico desde el comienzo de su notable carrera. Trabaja unos años como aprendiz de Farmacia, antes de acudir a la Universidad de Bonn. Autodidacta, publica en 1841, a sugerencia de su profesor de Farmacia, C. Marquart, sus notas de laboratorio (Fig. 10) en forma de libro: “Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse” (Henry&Cohen, Bonn), cuya segunda edición presenta en 1842 (Vieweg Verlag, Braunschweig) como tesis doctoral cuando se traslada a la Universidad de Giessen como lector donde trabaja en el laboratorio de Liebig. Recibe su habilitación como docente el 23 de junio de 1843. La obra de Fresenius llega a tener 16 ediciones en alemán, y es traducida al inglés (ocho veces), francés, italiano, ruso, español, holandés, húngaro y chino. La edición decimoséptima, revisada por su hijo, es traducida en 1921 por C.A. Mitchell como “Introduction to Qualitative Chemical Analysis”.

En 1845 es invitado a trasladarse a Wiesbaden como profesor del Colegio Agrícola. Adquiere una casa y construye su propio laboratorio, que abre sus puertas en 1848 con cinco estudiantes (en 1855 ya tenía 60) y Richard August Carl Emil Erlenmeyer (1825-1909), como asistente. Su segundo libro “Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 1846” (Fig. 10), se dedica al análisis cuantitativo y es traducido al inglés y holandés. La influencia de Fresenius en Europa y en el mundo entero fue enorme. En 1897, el tratado de Análisis Químico Cuantitativo de Fresenius ve su novena edición en

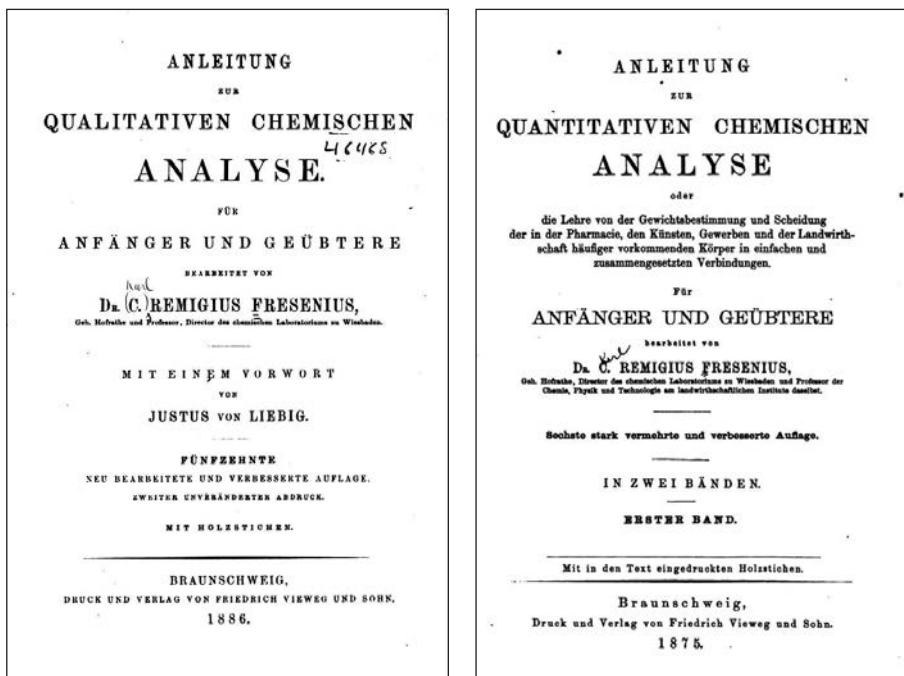


Figura 10. Libros de texto de Remigius Fresenius (Ediciones de 1886: análisis cualitativo y de 1875: análisis cuantitativo. Fuente: Universidad de Michigan. INTERNET ARCHIVE: Colección “American Libraries”.

<https://archive.org/details/anleitungzurqua01fresgoog/mode/2up>

<https://archive.org/details/anleitungzurqua15fresgoog/page/n7/mode/2up>

francés, paralela a la decimosexta en alemán. Es publicada con la notación de equivalentes, figurando la notación atómica entre corchetes. Aunque no se daban ecuaciones químicas en el texto, podían encontrarse algunas en el apéndice. Las técnicas analíticas descritas eran principalmente la gravimetría, volumetría y electrolisis. En 1908, en una nueva edición, se abandonaba la notación de equivalentes.

Para Fresenius, la química analítica es una rama particular de la química que se ocupa especialmente de la descomposición (del análisis) de los cuerpos compuestos intentando descubrir en ellos los elementos simples. El análisis se denomina cualitativo si únicamente deseamos un conocimiento de estos elementos en lo que se refiere a su naturaleza, pero si se pretende encontrar la cantidad de cada elemento, las proporciones ponderales según las cuales entran en la composición del compuesto, entonces se llama cuantitativo.

Junto a los nuevos métodos analíticos y las ventajas suministradas en el conocimiento químico, Fresenius funda una revista específica, “Zeitschrift für Analytische Chemie” cuyos cuatro primeros números ven la luz en 1862. Anunciando el primero de ellos (Fig. 11), Fresenius señalaba: “puede

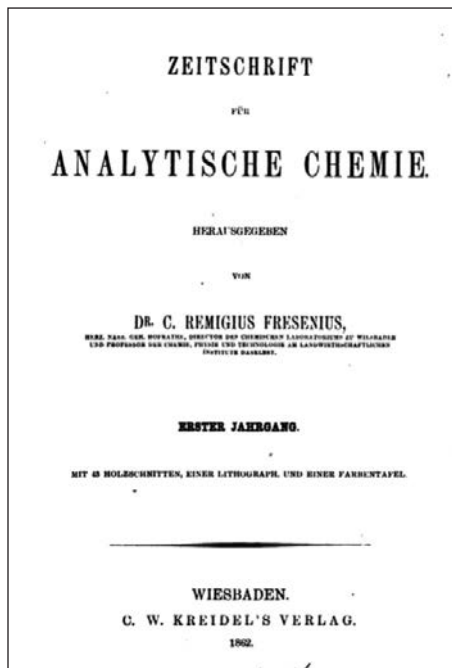


Figura 11. Primer número de “Zeitschrift für analytischen Chemie” primera revista de Química Analítica.

Fuente: Bibliotheca Regia Monacensis.
Biblioteca Estatal de Baviera: Múnich.

demostrarse sin dificultad, que cualquier proceso importante en química está más o menos directamente relacionado con métodos de análisis nuevos o mejorados”. La revista se idea pues para mejorar la eficacia del desarrollo químico debido a la fuerte relación causa-efecto existente entre los adelantos en química y los nuevos o mejores métodos de análisis. Existen muchos ejemplos de esta relación, los primeros procesos para el análisis de sales trajeron como consecuencia el reconocimiento de las leyes estequiométricas. Los avances en el análisis inorgánico condujeron a equivalencias más exactas. Métodos exactos de análisis orgánico fueron seguidos de grandes avances en química y síntesis orgánica. El análisis espectral condujo al descubrimiento de nuevos metales.

El primer volumen de la revista contenía un trabajo de Kirchhoff y Bunsen sobre los espectros de los metales alcalinos y alcalinotérreos y un segundo trabajo de los mismos autores sobre un espectrómetro compacto para uso de laboratorio. En otros países siguieron pronto el ejemplo de Fresenius y “The Analyst” (The Society for Analytical Chemistry), que empezó su aparición en Londres en 1875, fue la segunda revista especializada en química analítica. A partir del 2002, Fresenius’s Journal of Analytical Chemistry, Analysis y Química Analítica, se fusionan para constituir el sexto miembro de una familia de revistas europeas.

Phi Lambda Upsilon, PLC, es una sociedad química fundada en Illinois en 1899 para promocionar la investigación original y dotar becas. Phi por

Fresenius (Fig. 12), considerado padre de la química analítica, Lambda por von Liebig y Upsilon por van't Hoff, padre de la química física teórica.



Figura 12. Carl Remigius Fresenius.

Fuente: Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh)

Historische Stätten der Chemie. Carl Remigius Fresenius und das Chemische Laboratorium
Fresenius. Wiesbaden. Frankfurt am Main, 18 Juli 2013

<https://www.gdch.de/fileadmin/downloads/GDCh/historische_staetten/fresbrosi_01.pdf>