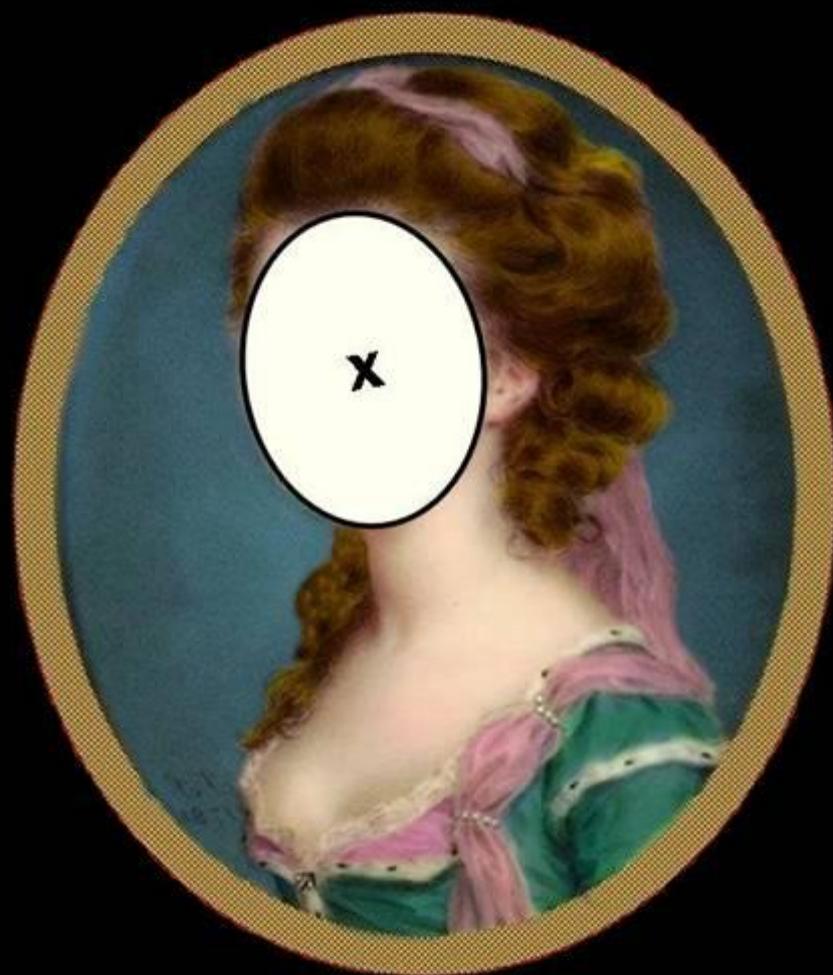


LAS TEORÍAS QUÍMICAS DE LA SRA. X



MIGUEL KATZ



**Asociación Química Argentina
2016**

LAS TEORÍAS QUÍMICAS DE LA SRA. X

Miguel Katz

LAS TEORÍAS QUÍMICAS DE LA SRA. X



ASOCIACIÓN QUÍMICA ARGENTINA

2016

Katz, Miguel
Las teorías químicas de la Sra. X. 1ª edición
ISBN 978-987-99428-7-1.
Libro digital, PDF.
Archivo digital, descarga y online.
1. Ciencias Químicas. I Título.
CDD 540.
© 2016. Asociación Química Argentina
Sánchez de Bustamante 1749 C1425DUI
Ciudad Autónoma de Buenos Aires. República Argentina.
Tel-Fax (14 11) 4822 4886

Libro de edición electrónica
Hecho en la República Argentina
Hecho el depósito de la Ley 11.723
Derechos reservados

Agradecimientos:
*A la Asociación Química Argentina en las personas de
su Presidente, Dr. Eduardo Castro,
su Vicepresidente Dra. Noemí Valsöe de Reca y de
su Responsable de la División de Educación, Dra. Lydia Galagovsky*

A mi hijo Hernán

PRÓLOGO

El período 1775 -1795 remite a grandes cambios en las sociedades europeas. Francia fue escenario de terribles cambios políticos que marcaron su mayor hito en la Revolución Francesa, que derrocó a la monarquía, en 1789.

Antoine Laurent Lavoisier, prominente científico químico francés de la época, interpretó experimentos proponiendo un papel central para el elemento Oxígeno –nombre que él mismo propuso en el proceso de combustión; promovió un modelo químico alternativo a la imperante “Teoría del Flogisto”, pero mantuvo la Teoría del Calórico. Sus grandes y revolucionarias ideas científicas no le evitaron perder su cabeza en la guillotina en manos de los revolucionarios, en 1794, en París.

Por aquellos tiempos, Inglaterra también era arena de cambios sociales y políticos. Para mediados de la década de 1770 estaban moribundos los esfuerzos de algunos miembros liberales del Parlamento para lograr sufragio universal –masculino- y, así, reformar el corrupto sistema electoral británico donde sólo votaban un pequeño grupo de electores. Sin embargo, los ejemplos de la Revolución Americana (1776) y la Revolución Francesa pusieron nuevamente en juego el movimiento de reforma británico.

Joseph Priestley era un reconocido químico británico con gran producción experimental, clérigo de la Iglesia Unitarista — que se oponía a la Iglesia Anglicana—, comulgaba con los ideales de la Revolución Americana y Francesa, y cuestionaba el papel de la monarquía. La sociedad británica estaba dividida por diferencias religiosas, políticas y sociales: tanto la clase baja como sus líderes anglicanos de clase alta confluían en el encono contra la surgente clase media y sus ideales revolucionarios y liberales. En 1791 un violento disturbio estalló en la ciudad de Birmingham, donde los agitadores conservadores quemaron la casa de Priestley. El científico, enfático y persistente defensor de la Teoría del Flogisto, y con la ayuda de su amigo Benjamín Franklin, debió exilarse en Estados Unidos donde falleció en 1807.

En este contexto de revoluciones y grandes cambios de ideologías, las discusiones apasionadas dejaban intuir la aparición de nuevas clases sociales mientras, simultáneamente, las ideas químicas bullían con nuevos modelos teóricos para interpretar exquisitos experimentos, defendidos en diferentes idiomas por quienes iluminaron la transición entre la Alquimia y la ciencia Química, y a quienes por aquel entonces se los llamaba “Filósofos Naturales”. La historia da cuenta de numerosos hombres que hicieron posible ese pasaje, pero ha desdibujado el eventual aporte de ideas provenientes de mujeres.

Por aquellos años turbulentos, en Londres, la esposa de un médico llamado Thomas Fulhame pudo educarse y aprender sobre técnicas químicas novedosas. Se sintió motivada a experimentar con materiales textiles para imprimir sobre ellos depósitos de metales. El obtener sedas con dibujos de oro y plata fue posiblemente el sueño estético de esa mujer. Su mente inquieta, perfeccionista, la

llevó a ahondar en el conocimiento teórico y experimental disponible en esa época; sus técnicas prolijas, rigurosas y cuidadosas, le permitieron trabajar con materiales altamente reactivos e inflamables; su exquisita imaginación la llevó a buscar regularidades y a plantear modelos teóricos alternativos que cuestionaban la Teoría del Flogisto y las hipótesis Antiflogisto, sostenidas por los grandes filósofos naturales coetáneos.

Las propuestas de esta mujer, luego de una década de investigaciones, no fueron aceptadas por la Royal Chemical Society de Londres. De modo que, en 1794, publicó un libro, a su costo, donde plasmó sus experimentos y conclusiones:

- Le discutió a Priestley sus ideas sobre el Flogisto.
- Propuso que en el fenómeno de combustión, las ideas de Lavoisier no eran buenas respecto del papel del “aire vital” y la existencia del “Calórico”. Señaló que Lavoisier estaba equivocado al considerar que la sustancia oxígeno — a la que llamaba, “*gaz oxígeno*” — era un compuesto formado por el “*principio oxígeno*”, luz y calórico. Mostró que ciertas oxidaciones que, según Lavoisier, se producían sólo a elevadas temperaturas, se podían obtener a temperatura ambiente.
- Propuso que era errónea la idea de Lavoisier sobre que la oxigenación y la reducción son procesos que ocurren por afinidad simple.
- Propuso que los óxidos debían considerarse como compuestos de un cuerpo combustible, unido al oxígeno y al agua.
- Propuso la imprescindible presencia de agua en procesos redox. Este hecho entraña al concepto de catalizador, aunque ella no propuso una palabra para connotarlo.
- Propuso por primera vez la idea sobre lo que ahora conocemos como “mecanismos de reacción” para reacciones de tipo catalítica, y dio numerosos ejemplos, tanto para reacciones en medios homogéneos como heterogéneos.
- Sus experimentos sobre la reducción de sales de plata, se retomaron en el desarrollo posterior de la fotografía.

Aquel libro fue olvidado.

Hasta nuestros días, no ha podido conocerse dónde y cuando nació, ni la fecha y el lugar de su muerte, así como tampoco se conoce su apellido de soltera. Tanto en el libro de 1794, su reedición en 1810 y la traducción al alemán figura solamente el apellido del esposo, Fulhame. Solo se detecta la traza de su existencia cuando el químico William Higgins, en un libro de 1799, reclama porque la “Sra. Fulhame” omitió reconocerlo como el autor original de algunas ideas que ella expuso en aquel libro de 1794. Uno de los comentarios sobre su obra, publicado en 1840, supone que su nombre de pila era Elizabeth, lo que nunca pudo confirmarse ya que no hay registros sobre ella en la Iglesia Anglicana de lo que hoy es el Reino Unido.

Y aquí comienza la historia que nos recrea el Dr. Miguel Katz, como un nuevo homenaje al trabajo pionero de una mujer brillante cuya obra y cuya historia han sido invisibles para la ciencia Química oficial.

Las circunstancias, los contextos, los prejuicios y las vanidades, los hechos fortuitos y los hechos deliberados; las ideas originales y los poderes decisorios... todas las categorías humanas entran en los relatos de la historia de Química.

La Asociación Química Argentina se siente honrada de recibir este aporte generoso del Dr. Miguel Katz quien, a través de este libro, nos permite rescatar la delicada belleza de ideas químicas pioneras, surgidas en una desafiante y atrevida mente femenina, hace más de 220 años. El presente relato hace emerger poderosos rasgos humanos sobre la naturaleza de la disciplina Química. Las controversias ignotas, el poder de las jerarquías y la fuerte perspectiva de género que ha acallado y restringido el papel de la mujer en los desarrollos de la ciencia, encuentran en este relato una nueva luz que emerge de la trama oscura, tupida y poderosa de la historia.

Dra. Lydia R. Galagovsky
Octubre de 2016

PREFACIO

Hace unos veinte años, al consultar un libro de William Higgins, de 1799, encontré un comentario del autor en el cual se quejaba de que la esposa del Dr. Fulhame, en un libro de 1794, había omitido mencionar que Higgins había investigado la acción del agua en la oxidación del hierro. Me llamó mucho la atención ya que, a pesar de ser un estudioso de la Historia de la Química desde mi juventud, jamás había oído mencionar que la esposa del Dr. Thomas Fulhame hubiese escrito un libro de Química. El Dr. Fulhame fue un prestigioso médico irlandés, graduado y docente de la Universidad de Edinburgh que se había radicado en Londres, y en su casa solían reunirse científicos destacados como James Watt, Joseph Priestley, Henry Cavendish y otros.

Acicateado por la curiosidad me propuse conseguir dicho libro, pero en esa época resultó ser una tarea sumamente difícil. Si bien se hicieron dos ediciones en inglés y una en alemán, al cabo de dos siglos sólo quedaban pocos ejemplares en instituciones y bibliotecas que no estaban digitalizados y que sólo estaban disponibles para su lectura por personas debidamente acreditadas para ello. Gracias a la gestión de una amiga y colega, la Profesora Gabriela Schoua Gordon, obtuve las fotocopias del libro. De la lectura del libro surgió la idea de redactar un trabajo para rescatar la obra de una mujer que, en las postrimerías del siglo XVIII, publicó sus experimentos de Química y desarrolló una teoría sobre la acción catalítica del agua en los procesos de oxidación-reducción, postuló un mecanismo de reacción para esos procesos y estableció, por primera vez en la historia de la Química, que los procesos de oxidación y de reducción son simultáneos y complementarios. Después de tantos años, y por una sugerencia de la Dra. Lydia Galagovsky, Responsable de la División de Educación de la Asociación Química Argentina pondremos ese ensayo a disposición de los lectores.

Quizás el lector se pregunte ¿Quién fue la Sra. Fulhame? Mi respuesta lo va a desencantar: “No sé”. Ni siquiera sé cómo se llamaba. El apellido es el de su esposo. En ninguna de las tres ediciones figura el nombre Elizabeth, sólo “Mrs. Fulhame”. El nombre Elizabeth aparece en un artículo publicado a mediados del siglo XIX y luego, en el siglo XX, reproducido por varios comentaristas, aunque sin ninguna confirmación. Algunas referencias sugieren que nació en Escocia y, probablemente, allí haya conocido a su esposo. Su trabajo motivó que la Sociedad Química de Filadelfia la nombrase Miembro Honorario. Sin embargo, en esa Sociedad no hay registro biográfico de la autora. Mi investigación personal tuvo escaso éxito ya que lo único que averigüé fue que enviudó, que vivió sus últimos años en una gran pobreza, que murió en Londres, probablemente entre 1835 y 1839, y llegué a la conclusión de que al enviudar debió usar su apellido de soltera, ya que en los registros de Londres no hay ninguna referencia a alguna mujer de apellido Fulhame que haya fallecido en esa época.

La Sra. Fulhame pasó, así, a integrar la larga lista de mujeres que hicieron contribuciones a la ciencia y que, con el tiempo, cayeron en el olvido.

A través de su teoría de la catálisis, las ideas de la Sra. Fulhame han sido un aporte importantísimo al desarrollo de la Cinética Química. Sin embargo, en ningún texto contemporáneo de Química Física se la menciona. Más aún, la mayoría de los autores de libros universitarios sobre el tema, le adjudican la paternidad de la teoría de la catálisis a Jøns Jacob Berzelius, quien desarrolló brevemente ese tema en un libro de 1836.

El trabajo comienza con una síntesis de cómo fueron evolucionando las concepciones sobre la combustión hasta su culminación en la llamada Revolución química, una verdadera revolución en el sentido kuhneano. Sobre esta base, se describen los ensayos más relevantes realizados por la autora y las conclusiones que extrajo de sus experimentos para finalmente comentar las repercusiones que tuvo su obra y las conclusiones que se pueden extraer del análisis de la misma.

Vaya un especial agradecimiento a la Dra. Lydia Galagovsky, cuyos comentarios y sugerencias fueron de gran utilidad para la concreción de este trabajo.

Miguel Katz
Mayo de 2016

CONTENIDOS

Introducción	1
I. LA TEORÍA DEL FLOGISTO Y SU REFUTACIÓN	3
§ 1. Algunas nociones fundamentales.	3
§ 2. Combustión y calcinación.	7
§ 3. La teoría del flogisto.	18
§ 4. La teoría del flogisto como ciencia normal.	23
§ 5. Enigmas y anomalías en la teoría del flogisto.	24
§ 6. Crisis y revolución en marcha.	26
§ 7. Teoría del calórico.	29
§ 8. ¿El calórico es lo mismo que el flogisto?	30
§ 9. La composición del agua.	31
§10. Kirwan y la resistencia a abandonar la teoría del flogisto.	36
§11. El triunfo de la revolución.	37
II. LA OBRA DE ELIZABETH FULHAME	39
§12. “An Essay on Combustion ...”.	39
§13. La reducción de metales por el hidrógeno gaseoso.	44
§14. El fósforo como reductor de metales.	51
§15. Reducción de metales mediante azufre.	57
§16. Reducción de metales mediante soluciones de sulfuros alcalinos.	62
§17. Reducción de metales mediante sulfuro de hidrógeno.	65
§18. Reducción de metales mediante fosfina.	68
§19. Reducción de metales mediante carbón y otras sustancias que contienen carbono.	70
§20. La reducción de metales por acción de la luz.	78
§21. Reducción de metales mediante ácidos.	83
§22. La oxidación de las sustancias combustibles.	85
III. COMENTARIOS Y CRÍTICAS.	96
§23. Las repercusiones de “ <i>An Essay on Combustion...</i> ”	96
§24. La hipótesis de la acción catalítica del agua ¿Tuvo madre o padre?	105
§25. Los trabajos de la Sra. Fulhame y la fotografía.	107
IV. CONCLUSIONES	109
§26. Evaluación.	109
Bibliografía.	115
Índice alfabético	119

Introducción

En el presente trabajo, se analiza la obra de una mujer, Elizabeth Fulhame, hoy en día prácticamente desconocida por la comunidad química, quien en 1794 publicó un libro que puede considerarse como el primer trabajo en el que se plantea la acción del agua como catalizadora de procesos de óxido-reducción, a la vez que se da un mecanismo de reacción que explicita la acción de dicho catalizador. Las investigaciones de esta autora se iniciaron alrededor de 1780 con la intención de precipitar y embeber oro y plata sobre seda. Pero, con el tiempo, el interés se centró en encontrar una explicación acerca de cómo se efectuaba la reducción de un metal a partir de una solución de sus sales.

La Sra. Fulhame desarrolló su tarea experimental en pleno auge de la llamada “Revolución Química”, en la que Lavoisier y otros científicos trataron y lograron derribar, mediante experimentos, una teoría acerca de las oxidaciones y combustiones que estaba vigente desde fines del siglo XVII, la llamada “Teoría del flogisto”. Realizando multitud de experimentos, la Sra. Fulhame fue encontrando generalizaciones empíricas que la llevaron a formular una hipótesis acerca de la intervención del agua en los procesos redox. Sus resultados experimentales contradecían no sólo a los postulados de la Teoría del flogisto, sino también a varias de las concepciones de la teoría de Lavoisier. Descubrir que los resultados de sus experimentos no podían explicarse mediante la Teoría del flogisto ni por la de Lavoisier, la llevaron a elaborar una teoría propia. En 1793, un científico famoso — todo hace suponer que fue Joseph Priestley — le propuso patrocinarla para que presente su trabajo ante la Royal Society pero, aparentemente, su trabajo fue rechazado. Varias pueden ser las causas de este rechazo y en el Prefacio de su libro, la autora dio a entender que una de ellas es haber sido una mujer quien osaba cuestionar al paradigma triunfante. Por ello, al año siguiente publicó sus experimentos bajo el título: “*An Essay on Combustion, with a view to a New Art of Dying and Painting wherein the Phlogistic and Antiphlogistic Hypotheses are Proved Erroneous*”¹.

Más allá de poner de relieve la refutación empírica a la Teoría del flogisto y a varias concepciones de Lavoisier, el objeto de este trabajo es el de reivindicar el mérito de la Sra. Fulhame de ser considerada la primera persona que estableció una teoría de la catálisis sobre bases experimentales, la primera persona que postuló un mecanismo de reacción general para procesos redox y la primera persona que postuló que los procesos de oxidación y reducción son complementarios y simultáneos.

Para un mejor entendimiento, no sólo de la teoría de la Sra. Fulhame acerca del agua como catalizador de procesos de óxido – reducción de metales, sino de las refutaciones empíricas a las teorías contrapuestas sobre estos procesos, en la primera parte se hace una descripción de la evolución de

¹ En 1798, el libro fue traducido al alemán por Agustin Gottfried Ludwig Lentin bajo el título *Versuche über die Wiederherstellung der Metalle durch Wasserstoffgas* y editado en Göttingen por Johann Christian Dieterich. En 1810 fue reeditado en inglés, en Filadelfia, por James Humphreys.

los conceptos de combustión y calcinación hasta fines del siglo XVIII. Luego se analizan todos los capítulos del libro en cuestión, seguido de las repercusiones que tuvo esta obra y, por último, las conclusiones que se pueden extraer del análisis de esa tarea experimental.

I. LA TEORÍA DEL FLOGISTO Y SU REFUTACIÓN

§ 1. Algunas nociones fundamentales

El libro de la Sra. Fulhame es particularmente notable ya que es un ejemplo del método científico inductivo propuesto por Francis Bacon, John Locke y David Hume, realizado por una mujer prácticamente desconocida que, a través de sus páginas, detalló su escrupulosa investigación sobre nuevos tipos de reacciones químicas cuyas conclusiones la llevaron a refutar las hipótesis subyacentes en la teoría química vigente en casi todo el siglo XVIII y a contradecir muchas de las afirmaciones de la Teoría de Lavoisier acerca de los fenómenos de oxidación y reducción. Pero, lo que es más importante, sus resultados experimentales la llevaron a establecer el concepto de catálisis y los mecanismos de reacciones químicas mediados por catalizadores adelantándose en casi medio siglo a los trabajos de quien, en la bibliografía contemporánea, es considerado el creador de esos conceptos.

En el prefacio, la autora cuenta que inicialmente su objetivo era fijar oro, plata y otros metales sobre tela. Pero, con el desarrollo de sus experimentos comprendió que los mismos la conducían a una nueva teoría acerca de cómo ocurren, la reducción de metales a partir de soluciones de sus sales y los procesos de oxidación y de combustión de sustancias no metálicas. La meticulosidad con la que trabajó la llevó a concluir que las reacciones que estudiaba sólo tenían lugar en presencia de agua y que, de alguna manera, el agua intervenía en el proceso formando sustancias intermedias para luego generar los productos.

Por motivos que ella no explicitó, su trabajo fue rechazado por la Royal Society. Pero debe suponerse que influyó su género, ya que en el Prefacio expresa:

But censure is perhaps inevitable; for some are so ignorant, that they grow sullen and silent, and are chilled with horror at the sight of any thing, that bears the semblance of learning, in whatever

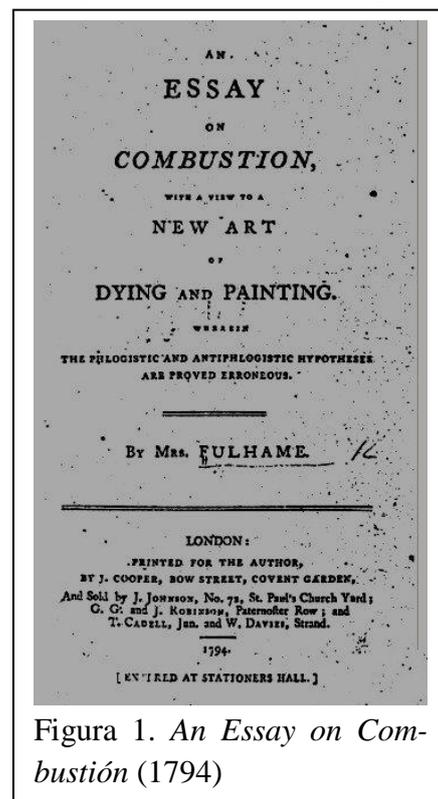


Figura 1. *An Essay on Combustion* (1794)

shape it may appear; and should the *spectre* appear in the shape of *woman*, the pangs, which they suffer, are truly dismal.²

Al no tener un mecenas que lo financie, decidió publicarlo a su costo y bajo su nombre, para evitar que le “roben” su trabajo:

Thus circumstanced, I publish this Essay in its present imperfect state, in order to prevent the furious attempts of the prowling plagiarist and the insidious pretender to chymistry, from arrogating to themselves, and assuming my invention, in plundering silence...³

La publicación tuvo cierta repercusión en la comunidad científica. Pero con el tiempo, el libro y su autora fueron cayendo en el olvido y hoy en día es casi imposible encontrar en los libros de Química una mención a ellos.

Como se ha dicho, la autora desarrolló una teoría de la catálisis. Una persona no muy avezada en temas de Química podría preguntarse ¿Qué es catálisis? o ¿Qué es un catalizador? ¿Qué importancia tiene?

La velocidad con la que transcurre una transformación química, es el tema central de una rama de la Química llamada “*Cinética Química*”. Esa velocidad depende de múltiples factores. En primer término, de la naturaleza de las sustancias reaccionantes, pero también de la temperatura, la presión, las concentraciones de los reactantes y/o productos y, si el proceso ocurre en un medio heterogéneo, del grado de subdivisión de las partículas sólidas y, en muchos casos de la presencia de otras sustancias que, al cabo de la reacción, mantienen sus masas invariantes.

Hay reacciones químicas que, en algunas condiciones, son tan lentas que su producción es imperceptible (por ejemplo, la síntesis del agua en condiciones ambientales). Otras ocurren tan rápidamente que resultan explosivas y otras que ocurren a una velocidad moderada que permiten determinar, al cabo de un intervalo de tiempo, las cantidades de reactantes y productos presentes en el medio en que la reacción se produce.

La velocidad con la que se produce una reacción química viene medida por la disminución de las concentraciones de reactantes a lo largo del tiempo y suele ser proporcional a las concentraciones de alguna o algunas de las sustancias que intervienen en la reacción. La expresión matemática que relaciona la velocidad de reacción con las concentraciones de las sustancias actuantes, se llama “*ecuación de velocidad*”.

² Pero la censura es, quizás, inevitable, para algunos que son tan ignorantes que crecen hoscos y silenciosos y se estremecen con horror al percibir cualquier cosa que tenga la apariencia de conocimiento y en cualquier forma en que pueda aparecer; y si el espectro apareciera en forma de *mujer* las punzadas que sufren son verdaderamente deprimentes. (Prefacio, p. xi)

³ Bajo estas circunstancias, publico este ensayo en su imperfecto estado presente, a fin de prevenir los intentos ladrones del plagiaro merodeador y del insidioso pretendiente de la Química, de arrogarse y usurpar mi invención en silencioso saqueo ... (Prefacio, p. vii)

En muchos casos, la velocidad de una reacción es afectada por especies químicas⁴ presentes en el medio donde la reacción ocurre pero cuyas masas no se modifican al cabo del proceso. Estas sustancias pueden aumentar la velocidad de reacción o disminuirla. Dado que, al cabo de la reacción su masa permanece invariante, carece de sentido indicar su concentración en la ecuación química. Pero, dado que modifican la velocidad del proceso, resulta evidente que intervienen en el mismo, por lo que su concentración debe figurar en la ecuación de velocidad.

En términos generales se entiende por *catálisis* el proceso en el que velocidad de una transformación química es modificada por especies químicas que al finalizar la reacción resultan inalteradas. La especie química que causa la catálisis se llama *catalizador*⁵. Como el catalizador no se consume en el curso de la reacción, una pequeña cantidad produce, frecuentemente, la modificación de la velocidad de grandes cantidades de sustancias reaccionantes.

La descripción de las distintas etapas según transcurre una reacción química se llama "*mecanismo de reacción*". Hay mecanismos de reacción que transcurren en una sola etapa y, en ese caso, las reacciones se dicen "simples". Pero en la mayoría de los casos, las reacciones químicas proceden en dos o más etapas. Tales reacciones se dicen "compuestas" y la etapa más lenta es la que condiciona la velocidad de todo el proceso. Al emplear un catalizador, la reacción ocurre mediante otro mecanismo en el cual la etapa más lenta tiene una velocidad mayor que la etapa más lenta sin catalizador.⁶

Dado que el libro de la Sra. Fulhame, se ocupa de procesos de oxidación y reducción, conviene aclarar, someramente, en qué consisten estos procesos.

El término *oxidación* comenzó a utilizarse a fines del siglo XVIII para designar al proceso mediante el cual un cuerpo reacciona lentamente con el oxígeno del aire y durante el cual, el calor que se desprende se disipa en el medio ambiente sin que se produzca un aumento significativo en la temperatura del material que se oxida. Los procesos que ocurren rápidamente y van acompañados por un notable aumento de temperatura (y frecuentemente por emisión de luz visible) de los cuerpos que se oxidan se designan hasta el día de hoy con el nombre de *combustión*. El vocablo *calcinación*, es usado para una oxidación rápida de un metal.

A partir de los trabajos de Lavoisier, el desarrollo de la Química cuantitativa permitió establecer que el aumento del porcentaje de oxígeno puede lograrse no sólo por exposición al aire sino por reacción con sustancias con alto contenido de oxígeno o con otras "ávidas" de hidrógeno. De esta manera el concepto de oxidación se fue extendiendo a procesos en los cuales una sustancia disminuye su porcentaje de hidrógeno.

⁴ Usamos la expresión "especie química" como una forma de generalizar a un conjunto de átomos, o de moléculas o de iones.

⁵ Por ello también se define "catalizador" como una especie química que figura en la ecuación de velocidad de una reacción química pero no entre los reactantes o productos en la ecuación estequiométrica.

⁶ Toda reacción química requiere de una determinada energía, llamada "energía de activación", para que la misma se inicie. La Termodinámica Química suministra la teoría según la cual, el catalizador provoca un mecanismo de reacción diferente en el que se modifica esa energía de activación y, por lo tanto, la velocidad de la reacción.

El desarrollo de la metalurgia permitió comprender que el proceso de oxidación espontánea de ciertos metales podía revertirse artificialmente calentando los óxidos resultantes con carbón. Mediante este proceso el óxido metálico se “reducía” a metal. Surge así el uso del término “reducción” para el proceso mediante el cual un cuerpo disminuye su contenido de oxígeno. El avance de la Química permitió comprobar que el mismo efecto de reducción podía lograrse haciendo pasar una corriente de hidrógeno caliente sobre óxidos metálicos. Es así que a mediados del siglo XIX quedaban establecidos los siguientes conceptos:

Oxidación: incremento en el porcentaje de oxígeno o disminución en el porcentaje de hidrógeno

Reducción: disminución en el porcentaje de oxígeno o incremento en el porcentaje de hidrógeno.

A medida que se fue desarrollando el conocimiento acerca de la naturaleza del átomo y de las partículas que lo forman se fue tomando conciencia que las propiedades químicas de los elementos dependen de las configuraciones electrónicas de sus respectivos átomos y, en particular, de los electrones más externos de los mismos llamados “*electrones de valencia*”. Sobre esta base, los procesos de oxidación y reducción espontáneas de los metales podían explicarse en función de la estabilidad que adquieren los átomos al perder o ganar electrones. De modo que se llegó a definiciones más generales de oxidación y reducción que comprenden no sólo a procesos que involucran al oxígeno o al hidrógeno sino a toda especie que puede modificar el número de electrones de sus partículas últimas. Según esta concepción:

La oxidación es un proceso mediante el cual una especie química le cede electrones a otra.

Obviamente, para que una especie pueda ceder electrones debe haber otra que los capte. De esta manera:

Se define la reducción como todo proceso mediante el cual una especie acepta electrones de otra.

Debido a estas características, oxidación y reducción son procesos complementarios y simultáneos.

Las reacciones químicas en las cuales las especies actuantes ganan o pierden electrones, comenzaron a llamarse *reacciones de oxidación – reducción* o, simplemente, *reacciones redox*.

Hay una gran cantidad de reacciones químicas, en las que no intervienen especies iónicas que permitan establecer quién se oxida y quien se reduce. Por ello, los químicos consideraron conveniente introducir el concepto de *número de oxidación* para poder caracterizar qué especie se oxida y qué especie se reduce en una reacción química.

El número de oxidación (también llamado estado de oxidación), es una medida del grado de oxidación de un átomo en una sustancia. Se define como la carga que tendría el átomo cuando sus electrones se cuentan de acuerdo con un conjunto preestablecido de reglas. Se han establecido unas

reglas sencillas que permiten asignarle número de oxidación a las sustancias simples, a los iones y a los elementos en las sustancias compuestas, Esto permite definir las reacciones redox en forma más general, en términos de número de oxidación, como sigue:

Se dice que, en una reacción, una especie se oxida si, al cabo de la misma, aumenta su número de oxidación. Recíprocamente, si, en una reacción el número de oxidación de una especie disminuye, se dice que esa especie se redujo.

§ 2. Combustión y calcinación

Desde los albores de la alquimia se atribuyó una gran importancia a la acción del calor sobre diversos cuerpos y los escritos alquímicos describen muchos tipos de hornos, así como los experimentos que en ellos se realizaban. Ya desde el siglo XII a.C. se sabía que ciertos metales, como el hierro o el plomo, al ser expuestos al fuego sufren transformaciones. Cuando se los calentaba en crisoles expuestos al aire, dejaban una escoria que, con el tiempo, se popularizó con el nombre genérico de “*cal*”. En cambio, el oro y la plata, no formaban “cales” y, al estado puro, el único cambio que producían era la fusión, — si la temperatura que alcanzaban era la adecuada. Debido a estos comportamientos disímiles, el oro y la plata fueron llamados “*metales perfectos*”, mientras que aquellos metales que por calentamiento al aire formaban “cales”, fueron llamados, genéricamente, “*metales imperfectos*”.

Durante la Edad Media, el desarrollo de la metalurgia fue suministrando información cada vez más precisa acerca de las propiedades de los metales imperfectos bajo la acción de la llama. Sin embargo, no había una hipótesis que mereciera el calificativo de científica, que explicase el comportamiento de los metales y de otros materiales al ser expuestos a la acción del fuego.

Recién a principios del siglo XVII y gracias a los trabajos de Johann Baptiste van Helmont (1577 – 1644), comenzaron a estudiarse las propiedades de los gases y sus comportamientos bajo diversas condiciones exteriores, así como las características distintivas de sus naturalezas. En ese siglo, científicos como Robert Boyle (1627 – 1691), Robert Hooke (1635 – 1703) y John Mayow (1643 – 1679), realizaron estudios sobre la combustión y la calcinación que incluían la participación de los gases en la producción de esas transformaciones.

Boyle y su ayudante, Robert Hooke, realizaron varios experimentos en los que intentaron quemar, en el vacío, diversos materiales dejándolos caer sobre una lámina de hierro calentada al rojo. Salvo en el intento de quemar azufre, — donde el papel que envolvía al azufre produjo un poco de humo — no observaron ninguna combustión. También comprobaron que, al hacer el vacío, la llama de una bujía se extingue. Los resultados experimentales les permitieron formular la hipótesis de que no puede mantenerse ninguna llama en ausencia de aire.

En 1673, Boyle publicó *New Experiments to make Fire and Flame Stable and Ponderable*⁷ donde describió el aumento de peso de los metales al ser calcinados al aire⁸. En uno de esos experimentos Boyle encontró que, cuando permitía en ingreso de aire, 2 onzas de estaño calentados a muy baja presión aumentaban su peso en 12 granos⁹ (0,78g)¹⁰. También comprobó un aumento de peso en la formación del *precipitado rojo per se* (óxido de mercurio) y que:

PHILOSOPHICO. 1607

Pro iudicio eos subijcere volui. Quibus si aliqualem in tua Bibliotheca locum dederis, meq; inter tuos amicos numeraveris, jam pro voto & animi mei sententia id sum consecutus, quod maxime exoptavi. Lipsia Calend. Aprilis Anno 1603.

F. Ex.
Stud. C.
Ioachimus Tanckius D.

CLAVIS PHILOSOPHORUM,
LVDVS PVERORVM ET LABQR
mulierum.
PAVLVS ECK DE SVLTZ-
bach, Anno 1489.

Solve unum lotonem lune in duobus lotonibus aquae fortis: Tunc accipe octo lotones Mercurii vivi & quatuor vel sex lotones aquae fortis, funde simul in lunam solutam, loca in cineres lentos, aut omnino frigidos: In principio videbis mirabilia: Quod est principium Mercurium figendi aut precipitandi. Geber dicit, partem fige, partem ad insciendum se rva.

Proprietates hujus operationis.

In copulatione aequatum, aquae primo aliquantisper turbantur: sed postea bene unitae ferenz efficiuntur. Secundo in arenam frigida materia elevatur in delectabilissimas excrecentias, monticulos & arbusula, & subito movetur & vivit, & manet in colore metalli, praecipue quando aquae effundat & simplicem aquam superfundat, postquam arbusula creverunt. Tertio, haec materia in triduo plus induratur valde & lento calore. Quarto non separantur spiritus neque ascendunt, quia aqua impedit ascensum. Si vero aliquid ascenderit ad aquae superficiem coagulatur, & in forma laminae iterum descendit. Quinto fermentum per medicinam unitur spiritui: corpus in primam materiam reducitur, id est in aquam propinquam, id est in Mercurii principium fixationis, & Mercurii praecipitationis. Effundatur igitur aqua à monticulis, & siccentur lente, & terantur & ponantur in vas Wallenburgense sub ducculo & throno, & primo ascendet aqua vulgi superflua.

Sss 4. Aperi...

Figura 2. von Stulzbach, P. E., (1559)
Clavis philosophorum ludus puerorum et labor.

...with a greater and competent degree of heat [...] would without the help of any volatilizing additament be easily reduced into running mercury again. Chemists and physicians who agree in supposing this precipitate to be made without any additament, will, perchance, scarce be able to give a more likely account of the consistency and degree of fixity, that is obtained in the mercury; in which since no body is added to it, there appears not to be wrought any but a mechanical change [...] though, I confess, I have not been without suspicions, that in philosophical strictness this precipitate may not be made *per se* but that some penetrating igneous particles, especially saline, may be associated themselves with the mercurial corpuscle.¹¹

El aumento de peso que acompaña a la calcinación de metales ya había sido analizado por Paulus Eck von Sulzbach. Si bien sobre este tema hay alguna referencia en los trabajos de Geber, von Sulzbach fue el primero que demostró cuantitativamente que los metales aumentan de peso cuando se los calcina. A los óxidos metálicos que se forman los llamó “cenizas fijas” (*cineres fixi*), al óxido de mercurio lo llamó *mercurium fixe* o “cinabrio artificial”. “Seis libras”, dijo, “de mercurio y de plata amalgamadas, calentadas en cuatro vasos diferentes durante ocho días, probaron un aumento de peso de tres libras”¹². Este expe-

⁷ Publicado por Birch, J.; (1744): *Life of Boyle, Works*. Vol. III. p. 340 y ss.

⁸ Algunos autores le atribuyen el “descubrimiento” del aumento de peso a Lavoisier. Pero este resultado ya era conocido en el siglo XV, tal como lo expuso Eck von Sulzbach en 1489 al describir algunos experimentos de calcinación de metales.

⁹ Unidad de masa usada en Europa equivalente a 0,06479891gramos.

¹⁰ Lo que correspondería a una oxidación superficial. Boyle supuso, erróneamente, que este aumento de peso se debía a que cuando el aire ingresaba, el metal calentado absorbía “partículas ígneas”.

¹¹ ... si se aplica un grado de calor superior y conveniente [...] se reduce de nuevo a mercurio vivo sin el añadido de ningún agente volatilizante, operación que puede realizarse con facilidad. Los químicos y los médicos que suponen que este precipitado se forma sin añadido ninguno, se encontrarían quizás en grandes dificultades para dar una explicación satisfactoria de la consistencia y grado de fijeza que se obtiene en el mercurio; pues si en ese cambio no se agrega ningún cuerpo al mercurio, la transformación sólo puede ser de carácter mecánico [...] aunque confieso que he tenido la sospecha de que, tal vez, desde un punto de vista estrechamente filosófico, ese precipitado se haya formado *per se* con el añadido de algunas partículas ígneas, especialmente, salinas, que se han asociado con los corpúsculos del mercurio. *Works*, edición de Birch, Vol. III. p. 620.

¹² De Sulzbach, P. E.; (1559) « Clavis philosophorum ludus puerorum et labor » en *Theatrum Chemicum ...* Vol. IV, Anno 1489, p. 1008.

rimento fue repetido en noviembre de 1489¹³ y extendido al mercurio, demostrando el aumento de peso de las cenizas de mercurio. Si bien los resultados de von Sulzbach no son muy exactos, el aumento de peso quedó perfectamente establecido. “Este aumento de peso viene de un espíritu (gas) que se une al cuerpo del metal¹⁴ que, con el mercurio, forma el cinabrio artificial y que cuando este último se somete a destilación, libera al espíritu”.

El aumento de peso también fue analizado por Girolamo Cardano (1501 – 1576) en su libro “*De Subtilitate rerum*” (Basilea 1550) pero su hipótesis acerca de la causa de ese aumento dista bastante de ser científica: en la oxidación del plomo a “cerussa” (PbCO₃) sostuvo que el aumento de 1/13 de su peso se debe a que al quemar el plomo, este muere y desaparece su “calor celestial”, que es su alma. Así como el “calor celestial” le da vida y levedad al metal, su ausencia le da gravedad y muerte.

Julius Cæsar Scaliger (1540 – 1609), hizo una interpretación diferente a la de Cardano sobre la causa del aumento de peso al cabo de la calcinación. En su *Exercitatio* ci, 18 sobre el *De subtilitate* de Cardano¹⁵, sostuvo que el aumento de peso del plomo calcinado se debe “a las partículas aéreas que se consumen por el fuego”. Por esta razón, explicó, los ladrillos horneados pesan más que los ladrillos que aún no han sido cocidos.

Andreas Libavius (1540 - 1616) también se opuso a la teoría de Cardano y citando a Andreas Cæsalpinus (1519 – 1603) — quien había constatado un aumento de peso del 8% en la calcinación del plomo — adjudicó dicho aumento a las partículas de hollín generadas en el proceso.

Estos ilustres pensadores, estaban imbuidos en la concepción aristotélica de los cuatro elementos, dos de los cuales se consideraban “graves” y los otros dos “leves”. La levedad del aire y el fuego y la imposibilidad fáctica de pesarlos, llevaron a esos científicos a la convicción de que eran imponderables. Con esa convicción, nunca podrían haber encontrado la verdadera causa del aumento de peso que acompaña a la calcinación.

En el año 1629, un Sr. Brun, farmacéutico jefe en Bergerac, le envió una carta a Jean Rey, (c. 1583 - c. 1645) un médico de Périgourd, contándole que había colocado 2 libras y 6 onzas de estaño de gran pureza en un recipiente de hierro y calentado fuertemente en un horno abierto con agitación continua. Sin haberle agregado nada, al cabo de 6 horas, obtuvo 2 libras y 13 onzas de una cal blanca. Esto “lo llenó de asombro, ya que durante la calcinación se habían liberado humos”. Por ello deseaba conocer su opinión acerca de la causa del aumento de peso. Más tarde, el Sr. Brun le enviaría otra carta, relatándole sus experimentos de calcinación del plomo.

¹³ *Ibid.* Vol. IV. pp. 1009 – 1010.

¹⁴ *Spiritus prius unitur corpori. Ibid.*, Vol. IV, 1011.

¹⁵ **Scaliger, J. C.**, (1582) *Exotericarum Exercitationum Liber XV De Subtilitate ad Hieronymum Cardanum* Wechelians, Hannover, p. 365-67.

En enero de 1630, Jean Rey publicó el resultado de sus estudios sobre este caso en un ensayo titulado *Essays sur la Recherche de la cause pour laquelle l'Estain & le Plomb augmentent de poids quand on les calcine*¹⁶. En este trabajo, Rey desarrolló la teoría de que el aumento de peso en la calcinación del estaño y del plomo se debe a que esos metales se combinan con el aire. Para fundamentar su teoría recurrió a diversos experimentos. Si bien algunas de sus consideraciones son algo metafísicas (y otras erróneas) sus conclusiones son completamente correctas. En primer término se abocó a demostrar que el aire tiene peso, desvirtuando la teoría de que los “elementos leves”, el aire y el fuego, son imponderables. Para ello recurrió a un experimento en el cual cuatro materiales líquidos de distinta densidad, inmiscibles entre sí, se agitan en un recipiente y cuando alcanzan el reposo se estratifican nítidamente. Sobre esta base argumentó:

Que le feu estant de nature si subtile qu'à peine merite-il le nom de corps, il est consequemment desnué de presque toute resistance: d'où s'ensuiuroit que l'air montant en haut sans empeschement aborderoit le ciel, exilant le feu de sa place, & le contraignant de chercher un siege plus bas, au détrimet de leur propre doctrine. L'adiouste à ceci un autre inconvenient, sçavoir est l'estrif perpétuel, sans nul fruict, qui seroit entre les elemens pesants & légers, ceux-ci tirans en haut, & les autres en bas, à toute leur puissance. D'où sourdroit à l'endroit de leur contiguité, une souffrance sans comparaison plus grande que ne reçoit la fiscelle tirée d'une & d'autre part par deux puissantes mains, luy faisans tel effort qu'on en voit la rupture. Bien loin de ce nœud d'amitié dont la Nature a voulu ioindre les elemens voisins, plantant dedans leur sein des qualitez semblables, par le moyen desquelles ils communiquent entr'eux, & tousiours amiablement symbolisent. Dont il resulte que la légèreté est un vocable qui ne signifie rien d'absolu en la nature: si qu'il le faut reietter; ou, si nous le retenons, que ce soit pour dénoter seulement une relation ou rapport d'une chose moins pesante à celle qui l'est davantage.¹⁷

En cuanto al aumento de peso que acompaña a la calcinación, Rey descartó que ese aumento se debiera al hollín, tanto porque la calcinación se hizo en un horno abierto como porque el hollín nun-

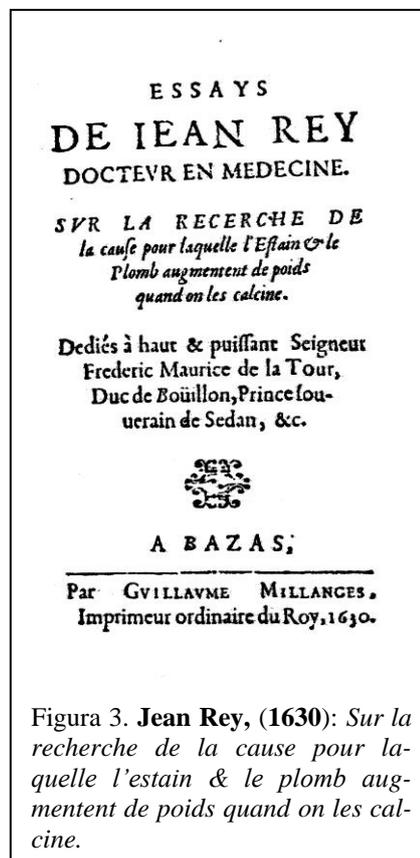


Figura 3. Jean Rey, (1630): *Sur la recherche de la cause pour laquelle l'estain & le plomb augmentent de poids quand on les calcine.*

¹⁶ Este ensayo fue reimpresso en 1777. en París, por Gobet, con el agregado de varias notas. En 1907, The Alembic Club publicó una traducción al inglés (Reprints N° 11).

¹⁷ Que el fuego es, por su naturaleza, tan sutil que apenas merece el nombre de cuerpo y, consecuentemente, es despojado de prácticamente toda resistencia, de donde se sigue que el aire, subiendo sin obstáculos abordaría los cielos expulsando al fuego de su lugar y lo forzaría a buscar un estrato más bajo lo que contradice la propia doctrina (que el fuego es más leve que el aire). Yo le agrego a esto otro inconveniente, a saber: el perpetuo e infructuoso conflicto que existiría entre los elementos graves y leves, éstos últimos empujando hacia arriba mientras que los otros lo harían hacia abajo, a toda su potencia. De esto surgiría que en el lugar de su contacto un estado de tensión incomparablemente mayor que la que hay en una cuerda tirada de una y otra parte por dos manos poderosas cuyo esfuerzo provocaría su ruptura. Tal estado está muy lejos del nudo amistoso con que la Naturaleza ha querido unir los elementos vecinos implantando en su seno cualidades similares por medio de las cuales a diario se comunican entre sí simbólicamente amigables. De esto resulta que la levedad es un vocablo que, en la Naturaleza, no significa nada en absoluto, por lo que debemos rechazarla o, si la retenemos, sólo denotaría una relación o un informe de que una cosa es menos pesada que aquella que la aventaja (en el peso). *Essays*, (1630), p. 17-18.

ca podría provocar un aumento de tal magnitud y, además, si fuese por el hollín, la cal tendría color negro y no blanco. También descartó que pudiese deberse a productos volátiles del carbón con que se alimentaba el horno, ya que esos productos no podían haber atravesado el recipiente de hierro en el que se produjo la reacción. Además, el recipiente donde se efectuó la calcinación no podía haber perdido semejante peso, lo que constató experimentalmente. También descartó que el aumento se debiera a lo que los espagiristas llamaban “sal volátil de mercurio” ya que esta no podría haber penetrado en el recipiente.

A cette demande donques, appuyé sur les fondemens ia posez, ie responds & soustiens glorieusement: Que ce surcroit de poids vient de l'air, qui, dans le vase, a esté espessi, appesanti & rendu aucunement adhesif, par la véhémence & longuement continuée chaleur du fourneau; lequell air se melle avecques la chaux (à ce aydant l'agitation fréquente), & s'attache à ses plus menues parties.¹⁸

Aquí Rey comete un error al afirmar que el aire se adiciona a la cal, aunque más adelante se refiere a que la formación de la cal es debida a una unión del aire, total o parcial, con el *metal* y el aumento de peso es debido a esa unión.

En la parte final de sus ensayos, describió un experimento en el cual no interviene el horno, ni el carbón del combustible, ni el hierro del recipiente, por lo que no hay hollín, ni fuego, ni vapores del combustible, ni sal volátil de mercurio, ni ningún otro factor al cual se le pueda adjudicar el aumento de peso. Este experimento fue descrito por Hamerus Poppius¹⁹ en 1618 y se refiere a la calcinación del antimonio por la acción de los rayos solares. Jean Rey lo describió así:

Il en prend certaine quantité, le pese, & l'ayant pulverisé, le pose en façon de cône sur un marbre; puis, ayant un miroir ardent, il l'oppose au Soleil, & dresse la pointe pyramidalle des rayons réfléchis sur la pointe du cône de l'antimoine, qui tandis fume abondamment, & en peu de temps, ce que les rayons touchent se convertit en une chaux tres-blanche, laquelle il separe avec un couteau, & conduit les rayons sur le demeurant, tant que tout soit blanchi: & adonc sa calcination est lo faite. C'est une chose admirable, (adiouste-il en suite) que, bien qu'en cette calcination l'antimoine perde beaucoup de sa substance, par les vapeurs & fumées qui s'exhalent copieusement, si est-ce que son poids augmente, au lieu de diminuer.²⁰

Este experimento le permitió a Rey sostener su hipótesis:

¹⁸ Entonces, apoyándome en los argumentos y expuestos respondo a esta cuestión y sostengo orgullosamente: “Que el incremento de peso viene del aire, que en el vaso se ha vuelto más espeso, pesado y, en cierta medida adhesivo, debido al largo y vehemente calentamiento continuo del horno, por el cual el aire se mezcla con la cal (con la ayuda de una agitación frecuente) y se adiciona a sus más diminutas partículas. *Essays ...* (1630) p. 50.

¹⁹ *Basilica antimonii, in qua antimonii natura exponitur et nobilissimae remediorum formulae, quae... ex eo elaborantur, ... traduntur, manuali experientia comprobata et conscripta ab Hamero Poppio.* Apud Hummium (1618).

²⁰ Él tomó una cierta cantidad, la pesó y, habiéndola pulverizado, la colocó en forma de cono sobre (una placa de) mármol. Mediante un “espejo ardiente” colocado opuesto al sol dirigió la punta piramidal de los rayos reflejados sobre la punta del cono de antimonio que inmediatamente ahumó abundantemente y, en muy poco tiempo lo que los rayos tocaron se convirtió en una cal muy blanca, que separó con un cuchillo y condujo los rayos sobre el metal restante hasta que todo quedó (de color) blanco y entonces la calcinación terminó. Es una cosa admirable (él agregó) que si bien en esta calcinación el antimonio perdió bastante de su sustancia, por los vapores y humos que se exhalaban copiosamente, que su peso aumente y no que disminuya. *Essays ...*(1630), p. 67.

Ce qui confirme entièrement la vérité de ma créance en l'augmentation du plomb & de l'estain, qui ne peuvent recevoir d'autre cause que le meslange de l'air espessi; n'y ayant autre différence entre l'appesantissement de ces deux métaux & de celui de l'antimoine, sinon qu'ici l'air s'espessit par la chaleur des rayons solaires, & là, par la chaleur du feu commun.²¹

Finalmente, Rey señaló claramente que el aumento de peso no excede un cierto valor y afirma

“La nature, par son inscrutable sagesse, c'est ici mise des barres qu'elle ne franchit jamais”²²

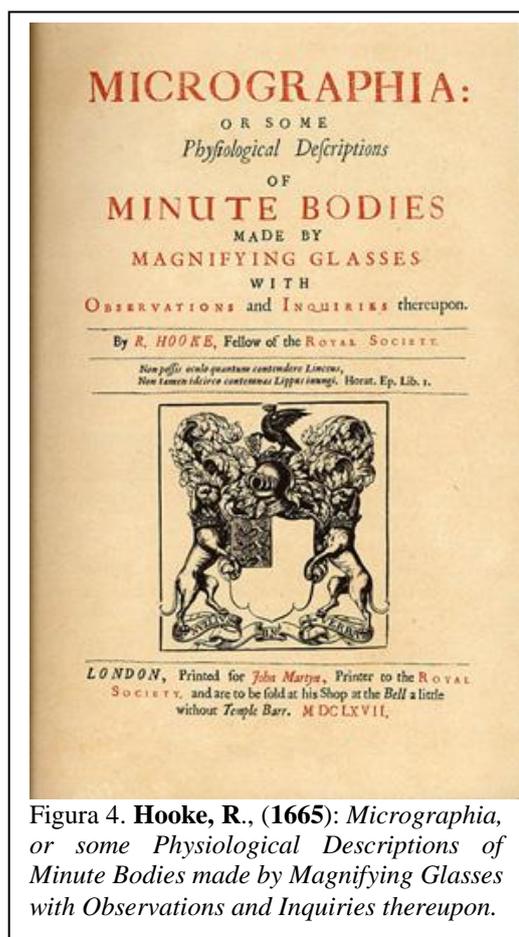


Figura 4. Hooke, R., (1665): *Micrographia, or some Physiological Descriptions of Minute Bodies made by Magnifying Glasses with Observations and Inquiries thereupon.*

La obra de Rey fue redescubierta casi un siglo y medio después, por lo cual los científicos franceses la consideran el primer antecedente de la teoría de la combustión de Antoine - Laurent Lavoisier (1743 – 1794).

Pareciera que los científicos ingleses del siglo XVII tampoco tuvieron conocimiento de los trabajos de Rey. Como resultado de sus experimentos, Boyle esbozó ciertas ideas acerca del papel que juega el aire en las combustiones, pero algunas de sus conclusiones fueron erróneas. Debe acreditarse a Robert Hooke, la primera teoría racional de la combustión formulada en Inglaterra.

Hooke, quien fue ayudante de Boyle, retomó las investigaciones de su jefe sobre la necesidad de que haya aire para que el carbón vegetal se quemara. De sus experimentos sobre diversas combustiones, elaboró una teoría de la combustión que resumió en 12 proposiciones:

First, *that the Air* in which we live, move, and breath, and which encompasses very many, and cherishes most bodies it encompasses, that this Air is the *menstruum*, or universal dissolvent of all *Sulphureous* bodies.

Secondly, *that this action* it performs not, till the body be first sufficiently heated, as we find requisite also to the dissolution of many other bodies by several other *menstruums*.

Thirdly, *that this action* of dissolution, produces or generates a very great heat, and that which we call Fire; and this is common also to many dissolutions of other bodies, made by *menstruums*, of which I could give multitudes of Instances.

²¹ Esto confirma enteramente la verdad de mi creencia en el aumento del (peso) del plomo y el estaño, que no puede recibir otra causa que la mezcla del aire espesado y que no hay diferencia entre los aumentos de peso de esos dos metales y la del antimonio, sólo que en el último caso el aire es condensado por los rayos solares y en aquellos por el calor del fuego común. *Essays ...*(1630), p. 68.

²² “La Naturaleza, en sus designios inscrutables, ha puesto límites que nunca sobrepasa” *Essays ...*(1630), p. 69-70.

Fourthly, *that this action is perform'd with so great a violence, and does so minutely act, and rapidly agitate the smallest parts of the combustible matter, that it produces in the diaphanous medium of the Air, the action or pulse of light, which what it is, I have else-where already shewn.*²³

Esto es, Hooke consideraba que, en primer lugar, el aire disuelve a los combustibles, formando una mezcla que, en principio, se puede resolver en sus constituyentes. Quizás haya influido en esta idea la observación de que, en caliente, el mercurio se oxida por exposición al aire, pero que el óxido de mercurio se descompone por el calor.

La mención a los “*Sulphureous bodies*” deriva de la concepción alquímica de que el azufre era el elemento primordial que le confería a los cuerpos su combustibilidad, así como el mercurio era el principio que le confería el carácter metálico y la sal su solidez.

Hooke consideraba que la combustión en el aire se debía a una sustancia combinada químicamente con ese gas y que era la responsable de la disolución del combustible:

Fifthly, *that the dissolution of sulphureous bodies is made by a substance inherent, and mixt with the Air, that is like, if not the very same, with that which is fixt in Saltpeter, which by multitudes of Experiments that may be made with Saltpeter, will, I think, most evidently be demonstrated.*²⁴

El nitrato de potasio es un oxidante bastante fuerte y en contacto con algunos materiales puede reaccionar violentamente, — a veces, de manera explosiva — provocando la ignición de un combustible. Probablemente, Hooke imaginó que en el aire debería existir una sustancia similar causante de la ignición, a veces explosiva, de materiales combustibles. Por supuesto, no pudo aislar esa sustancia que consideraba común al aire y al nitrato de potasio y a la que en 1682 bautizó “Nitrous Air”. En sintonía con Hooke, Boyle también habló, vagamente, de la existencia de un “nitro volátil” en el aire:

There may be dispersed through the rest of the atmosphere some odd substance on whose account the air is so necessary to the substance of flame.²⁵

Hooke intentó explicar, también, el chisporroteo que hacen ciertos materiales al quemar

²³ Primero, que el aire en el que vivimos, nos movemos y respiramos y que circunda todo y que abriga a la mayoría de los cuerpos que circunda, este aire es un menstroo o solvente universal de todos los cuerpos sulfúreos.

Segundo, que esta acción no la realiza hasta que el cuerpo sea primero suficientemente calentado, como se requiere también para la disolución de muchos otros cuerpos mediante diversos solventes.

Tercero, que esta acción de disolución, produce o genera un calor muy grande, al cual llamamos fuego y que esto es también común a muchas disoluciones de otros cuerpos, hechas por disolventes, de los cuales podría dar multitud de ejemplos.

Cuarto, que esta acción es llevada a cabo con una violencia tan grande, actúa de tan minuciosamente y agita rápidamente las más pequeñas partículas de la materia combustible, que produce en el medio transparente del aire la acción o el impulso de luz, acerca de lo que es, ya lo he mostrado en otro lugar.

²⁴ Quinto, que la disolución de los cuerpos sulfúreos es llevada a cabo por una sustancia inherente y combinada con el aire, que es parecida, pero no exactamente la misma que la que está fija en el nitrato de potasio, que multitud de experimentos que pueden hacerse con nitrato de potasio creo que pueden demostrar muy evidentemente.

²⁵ Debe haber otra sustancia rara dispersa a través del resto de la atmósfera por la cual el aire es tan necesario para que la sustancia arda. **Boyle, R., (1674):** *Suspitions about some hidden Qualities of Air*, p.22.

Sixthly, *that in this dissolution* of bodies by the Air, a certain part is united and mixt, or dissolv'd and turn'd into the Air, and made to fly up and down with it in the same manner as a *metalline* or other body dissolved into any *menstruums*, does follow the motions and progresses of that *menstruum* till it be precipitated.²⁶

Seventhly, That as there is one part that is dissoluble by the Air, so are there other parts with which the parts of the Air mixing and uniting, do make a *Coagulum*, or *precipitation*, as one may call it, which causes it to be separated from the Air, but this *precipitate* is so light, and in so small and rarify'd or porous clusters, that it is very volatil, and is easily carry'd up by the motion of the Air, though afterwards, when the heat and agitation that kept it rarify'd ceases, it easily condenses, and commixt with other indissoluble parts, it sticks and adheres to the next bodies it meets withall; and this is a certain *Salt* that may be extracted out of *Soot*.

Eighthly, that many indissoluble parts being very apt and prompt to be rarify'd, and so, whilst they continue in that heat and agitation, are lighter then the Ambient Air, are thereby thrust and carry'd upwards with great violence, and by that means carry along with them, not onely that *Saline concrete* I mention'd before, but many terrestrial, or indissoluble and irrefragible parts, nay, many parts also which are dissoluble, but are not suffer'd to stay long enough in a sufficient heat to make them prompt and apt for that action. And therefore we find in *Soot*, not onely a part, that being continued longer in a competent heat, will be dissolv'd by the Air, or take fire and burn; but a part also which is fixt, terrestrial, and irrefragible.²⁷

Mediante estos dos párrafos, Hooke intentó explicar porqué, aún con aire suficiente y a una temperatura adecuada, muchas combustiones son incompletas. Para ello sostuvo que una parte del combustible se disuelve (en rigor, forma productos de oxidación gaseosos) mientras que otra parte forma productos sólidos (coágulos o precipitados, como él los llamó). Pero estos sólidos están tan finamente divididos que son arrastrados por las corrientes convectivas que genera la combustión y que cuando el calor y la agitación cesan, se depositan aglomerados con el hollín. También hizo notar que buena parte del material que estaría en condiciones de quemarse, formando productos gaseosos o sólidos, no lo hace debido al arrastre por las corrientes gaseosas, por lo que, cuando la combustión cesa, también se lo encuentra mezclado con el hollín.

²⁶ Sexto, que en esta disolución de cuerpos por el aire, una cierta parte se une y combina y (otra) es disuelta y da vueltas dentro del aire, que la hace volar hacia arriba y hacia abajo de la misma manera que un cuerpo metálico u otro disuelto en cualquier solvente, sigue los movimientos y progresiones de tal solvente hasta que precipita.

²⁷ Séptimo, que así como una parte es soluble en el aire, también hay otras partes con las cuales una porción del aire se combina y une, formando un coágulo o precipitado, como uno quiera llamarlos, que se separa del aire. Pero este precipitado es tan liviano y tan pequeño, o forma racimos porosos rarificados, que se torna muy volátil y es fácilmente transportado por el movimiento del aire; aunque cuando cesa el calor y la agitación que lo mantuvieron rarificado, condensa fácilmente y se mezcla con otras partes insolubles pegándose y adhiriéndose a los cuerpos próximos y esto es una cierta sal que puede ser separada del hollín.

Octavo, muchas de esas partes indisolubles son muy apropiadas para rarificarse, y por eso, mientras continúan en el calor y la agitación, son más livianas que el aire ambiente, de tal modo que se empujan y se van hacia arriba con gran violencia, y de esa manera llevan consigo, no sólo lo *concretamente salino* que mencioné antes, sino muchas porciones terrestres, o indisolubles y no rarificables, más aún (arrastran) muchas piezas que son disolubles, pero que no pudieron permanecer bastante tiempo al suficiente calor para hacerlos adecuados para esa acción. Y por lo tanto encontramos en el hollín, no sólo una porción que de haber continuado más tiempo al calor adecuado, sería disuelta por el aire, o encenderse y quemarse; sino también una parte que es fija, terrestre, e irrarificable.

Ninthly, that as there are these several parts that will rarifie and fly, or be driven up by the heat, so are there many others, that as they are indissoluble by the *aerial menstruum*, so are they of such sluggish and gross parts, that they are not easily rarify'd by heat, and therefore cannot be rais'd by it; the volatility or fixtness of a body seeming to consist only in this, that the one is of a texture, or has component parts that will be easily rarify'd into the form of Air, and the other, that it has such as will not, without much ado, be brought to such a constitution; and this is that part which remains behind in a white body call'd Ashes, which contains a substance, or *Salt*, which Chymists call *Alkali*: what the particular natures of each of these bodies are, I shall not here examine, intending it in another place, but shall rather add that this *Hypothesis* does so exactly agree with all *Phænomena*, of Fire, and so genuinely explicate each particular circumstance that I have hitherto observ'd, that it is more then probable, that this cause which I have assign'd is the true adequate, real, and onely cause of those *Phænomena*; And therefore I shall proceed a little further, to shew the nature and use of the Air.²⁸

De esta manera, Hooke estableció la diferencia entre cuerpos volátiles y cuerpos fijos. Los cuerpos fijos difícilmente se rarifican y al cabo de las combustiones quedan cubiertos por las cenizas. A esos cuerpos fijos, Hooke los llamó “sales”, — en el sentido que le daban los alquimistas: cuerpos no volátiles cuya cualidad más evidente es la solidez — y que los químicos llaman “álcalis”. Precisamente, en la concepción de Hooke, el fenómeno del fuego es el que permite establecer las diferencias entre los cuerpos volátiles y los cuerpos fijos.

Tenthly, therefore the dissolving parts of the Air are but few, that is, it seems of the nature of those *Saline menstruums*, that they have very much flegme mixt with the spirits, and therefore a small parcel of it is quickly glutted, and will dissolve no more; and therefore unless some fresh part of this *menstruum* be apply'd to the body to be dissolv'd, the action ceases, and the body leaves to be dissolv'd and to shine, which is the Indication of it, though plac'd or kept in the greatest heat; whereas *Salt-peter* is a *menstruum*, when melted and red-hot, that abounds more with those Dissolvent particles, and therefore as a small quantity of it will dissolve a great sulphureous body, so will the dissolution be very quick and violent.²⁹

Therefore in the *Eleventh* place, it is observable, that, as in other solutions, if a copious and quick supply of fresh *menstruum*, though but weak, be poured on, or applied to the dissoluble body, it

²⁸ Noveno, así como hay varias porciones que se rarifican y vuelan, o son elevadas por el calor, también hay muchas otras, que no son disueltas por el *disolvente aéreo*, y que son piezas tan inactivas y gruesas, que no se rarifican fácilmente por el calor y, por lo tanto, no pueden ser elevadas por él; la volatilidad o la fijeza de un cuerpo parecen consistir solamente en esto, que los cuerpos volátiles tienen una textura, o partes componentes que pueden rarificarse fácilmente a la forma de gas, y los fijos no las tienen y no sin mucha dificultad, pueden ser llevados a tal constitución; y ésta es esa parte que queda detrás en un cuerpo blanco llamado cenizas, que contiene una sustancia, o *sal*, que los químicos llaman *álcali*: no examinaré aquí cuáles son las naturalezas particulares de cada uno de estos cuerpos, (sino que) pienso hacerlo en otro lugar, pero mejor agregaré que esta *hipótesis* concuerda tan exactamente con todos los *fenómenos* del fuego, y explica tan genuinamente cada circunstancia particular que he observado hasta ahora, que es más que probable, que esta causa que he asignado sea la adecuada, verdadera, real y única causa de esos *fenómenos*; Y, por lo tanto, procederé un poco más adelante, a demostrar la naturaleza y el uso del aire.

²⁹ Décimo, por lo tanto, las partes disolventes del aire son solamente pocas, es decir, de la naturaleza de esos disolventes salinos, parecería que tienen mucha flema mezclada con volátiles y, por lo tanto, una pequeña porción de volátil es rápidamente saciada, y (el disolvente) no disolverá más. Consecuentemente, a menos que se aplique una porción fresca de este disolvente al cuerpo a disolver, la acción (de disolver) cesa, así como la luminosidad que la caracteriza. Aunque colocado o mantenido al calor más fuerte, como el nitrato de potasio fundido o candente es un disolvente, abunda en esas partículas disolventes y, por lo tanto, una pequeña cantidad de él disolverá a un cuerpo sulfúreo grande, y así la disolución será muy rápida y violenta.

quickly consumes it: So this *menstruum* of the Air, if by Bellows, or any other such contrivance, it be copiously apply'd to the shining body, is found to dissolve it as soon, and as violently as the more strong *menstruum* of melted *Nitre*.

Therefore twelfthly, it seems reasonable to think that there is no such thing as an Element of Fire that should attract or draw up the flame, or towards which the flame should endeavour to ascend out of a desire or appetite of uniting with that as its *Homogeneous* primitive and generating Element; but that that shining transient body which we call *Flame*, is nothing else but a mixture of Air, and volatil sulphureous parts of dissoluble or combustible bodies, which are acting upon each other whilst they ascend, that is, flame seems to be a mixture of Air, and the combustible volatil parts of any body, which parts the encompassing Air does dissolve or work upon, [...] are thereby protruded and driven upward; and this may be easily observ'd also in dissolution made by any other *menstruum*, especially such as either create heat or bubbles. Now, this action of the *menstruum*, or *Air*, on the dissoluble parts, is made with such violence, or is such, that it imparts such a motion or pulse to the *diaphanous* parts of the Air, as I have elsewhere shewn is requisite to produce light.³⁰

En otro trabajo de 1677, Hooke amplió una descripción de la naturaleza y estructura de la llama de una bujía, ya consignada en su *Micrographia*, donde afirmó: “ese cuerpo transitoriamente brillante que llamamos llama” ... es “solamente parte de un aceite rarificado y elevado por el calor a la forma de un vapor o de un humo” influido por el aire que “por su propiedad disolvente ejercida sobre las porciones externas de la llama ... produce una luz que observamos, pero esas porciones que se desprenden del pabilo y que quedan en el interior de la llama no se hacen brillantes hasta que lleguen a la parte superior de la misma, donde el aire libre puede alcanzarlas y disolverlas”. Esto puede verse mejor sosteniendo una delgada lámina de mica o de vidrio que atraviese la llama, con lo cual se observa que “toda la parte central del cono de la llama no brilla ni arde, al contrario de lo que sucede con las superficies más externas donde existe un contacto con el aire libre e insaciado”

Otra de las contribuciones de Boyle y Hooke a la teoría de la combustión está dada por la observación de que al calentar suficientemente fuerte³¹ una muestra de nitro (nitrato de potasio), se desprende un “aire” (oxígeno) que aviva la llama.

³⁰ Por lo tanto, en *Undécimo* lugar, es observable, que, al igual que en otras soluciones, si un suministro copioso y rápido de disolvente fresco, aún siendo diluido, se vierte o aplica al cuerpo a disolver, éste lo consume rápidamente. Si este disolvente del aire, ya sea mediante fuelles u otros artificios, se aplica copiosamente al cuerpo incandescente, se encuentra que lo disuelve tan rápido y tan violentamente como el disolvente más fuerte de nitrato de potasio fundido.

Duodécimo, por lo tanto, parece razonable pensar que no hay una cosa tal como el elemento fuego que deba atraer o formar la llama, o hacia el cual la llama debe intentar ascender debido a un deseo o apetito de unión con ese homogéneo, primitivo y generante elemento; sino que ese cuerpo transitorio y brillante que llamamos *Llama*, no es otra cosa que una mezcla de aire, y partes sulfúreas volátiles de los cuerpos disolubles o combustibles, que están actuando unas sobre otras mientras ascienden: es decir, la llama parece ser una mezcla de aire y porciones volátiles combustibles de cualquier cuerpo, que el aire circundante disuelve en parte o trabaja sobre ella, [...] y luego las empuja y las lleva hacia arriba, y esto también puede observarse fácilmente en una disolución hecha por cualquier otro solvente, especialmente tales como los que crean calor o burbujas. Ahora, esta acción del solvente o aire, sobre las partes solubles se hace con tal violencia o es tal, que le imparte un movimiento o impulso a las diáfanos partes del aire que, como lo demostré en otra parte, son requisitos para producir luz.

Hooke, R.; (1665): *Micrographia, or some Physiological Descriptions of Minute Bodies made by Magnifying Glasses eith Observations and Inquiries Thereupon*. Reimpreso por Dover Phoenix Editions. Phoenix. 2003, p. 103 y ss.

³¹ Calentando por debajo de los 400 °C, el nitrato de potasio se descompone según $\text{KNO}_3 \rightarrow \text{KNO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$.

En 1674, John Mayow publicó su *Tractatus quinque medico-physici*,³² en el cual expuso una teoría de la combustión análoga a la de Hooke, pero fundamentada sobre numerosos experimentos. Sobre su base experimental, concluyó que el aire tiene, por lo menos, dos constituyentes, uno de los cuales es idéntico al “aire nitré” de Hooke y al que bautizó “*spiritus nitro-aereus*” y es el que mantiene las combustiones y la respiración, mientras que el otro constituyente, que queda como residuo, disminuido después de las combustiones y respiraciones, es un componente inerte.

En su obra, Mayow sostuvo que lo que hace combustibles a los materiales son “partículas sulfurosas”. Mejorando los experimentos de Boyle, comprobó que si el combustible se mezcla con nitro, su combustión puede lograrse aún en el vacío o bajo el agua y que los productos de las combustiones hechas en esas condiciones son idénticos a los que se obtienen quemando los mismos materiales en aire.

Mediante una lente convergente, repitió el experimento de Hamerus Poppius y al calentar antimonio en polvo sobre una placa de mármol encontró que la cal obtenida es más pesada que el metal empleado y esto “a pesar de la pérdida de abundantes humos” pero, a diferencia de lo que creía Boyle, afirmó:

“Indeed, we can scarcely imagine any other source for this increase of the antimony than the nitro-aerial and igneous particles fixed in it during calcination.”³³

La diferencia entre esta afirmación y lo expuesto por Rey en 1630, radica en que ya no es el aire lo que se fija sobre el metal sino el espíritu nitro-aéreo (oxígeno) y las “partículas ígneas”.

Realizando un gran número de experimentos, muchos de ellos ingeniosos, Mayow reconoció que la combustión y la respiración son procesos similares y que sólo una parte del aire interviene en estos procesos. Estableció que en la respiración la sangre se calienta, y no que se enfría como se suponía anteriormente, y que ese calentamiento tiene lugar en los músculos.³⁴ Asimismo, encontró que el gas producto de la respiración es “aire fijo” (dióxido de carbono).

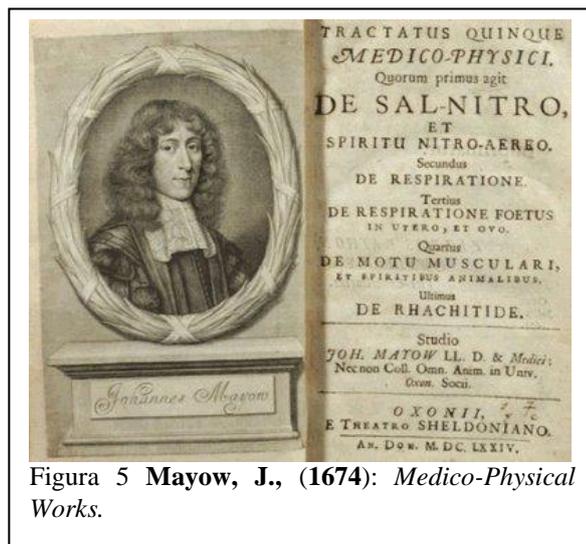


Figura 5 Mayow, J., (1674): *Medico-Physical Works*.

³² Traducción al inglés con el título *Medico-Physical Works* publicada por The Alembic Club (Reprint N° 17), Edinburgh, 1907.

³³ Ciertamente, apenas podemos imaginar otra causa de este incremento (en el peso) del antimonio que las partículas nitro-aéreas e ígneas fijadas en él durante la calcinación. **Mayow, J.:** *Medico-Physical Works* publicada por The Alembic Club (Reprint N° 17), Edinburgh, 1907, p. 21.

³⁴ Lavoisier afirmaría erróneamente, que el calentamiento se produce en los pulmones, suponiendo que allí ocurre una combustión similar a la del carbón, con liberación de “calórico” y expulsión de “aire fijo” (CO₂) (*Œuvres*, París. 1862. Vol. II. p. 232).

§ 3. La teoría del flogisto.

Ya a principios del siglo XVII, Francis Bacon (1561 – 1626) había puntualizado la importancia de las investigaciones químicas y predijo las ventajas que resultarían de esta ciencia cuando fuese cultivada en forma apropiada, pero no se ocupó de construir una teoría sobre la Química o, al menos, de extender sus fundamentos más allá de lo que se conocía en su época. Tampoco lo hizo Boyle, sin menospreciar la importancia de sus investigaciones y su apreciable liberación de los prejuicios de los alquimistas³⁵. Boyle no intentó esbozar nada que semejase una teoría en Química, si bien algunas observaciones que hizo en su libro *Sceptical Chemist* tuvieron un efecto considerable en derribar, o al menos en acelerar la caída de muchas opiniones químicas de la época, amén de hipótesis pueriles acerca de las funciones animales y la patología y tratamiento de enfermedades basados sobre esas opiniones. “Sus libros” como le hizo notar Huygens a Leibniz a la muerte de Boyle “están llenos de experimentos. Pero la experimentación era lo único que a Boyle realmente le interesaba”³⁶. Él tenía un cierto fervor en propagar la concepción corpuscularista, pero no estaba interesado en construir una teoría detallada sobre la relación entre los átomos y las propiedades químicas. Leibniz le dijo a Huygens³⁷ que estaba “asombrado” por el hecho de que Boyle “que había realizado tan detallados experimentos no haya llegado a (exponer) alguna teoría química luego de haber meditado tanto tiempo sobre ellos sino que en sus libros, y por todas las consecuencias que extrajo de sus observaciones, él concluya solamente en lo que todos sabemos, que todo ocurre mecánicamente”.

La primera persona que, con propiedad, puede decirse que intentó construir una teoría sobre la Química fue Johann Joachim Beccher (1635 – 1682). Entre la vasta obra de Beccher, la más importante desde el punto de vista químico es *Acta laboratorii Chymici Monacensis seu Physica Subterranea* que sería posteriormente conocida como *Physica Subterranea*. Esta obra está dividida en siete secciones. La primera sección trata sobre la creación del mundo. En la segunda Beccher analizó desde el punto de vista químico los cambios que se producen en la Tierra. En la tercera renegó de los principios aristotélicos³⁸ y postuló que son tres los principios que forman todos los cuerpos, a los cuales llamó *tierras*. Al primero de esos principios lo llamó *tierra fusible* o *tierra pétre*a, y es el que se encuentra en mayor proporción en los metales y en las rocas. Al segundo principio lo llamó *tierra grasa* (*terra pinguis*) cuya característica principal es que “desaparece” por completo en las combustiones y es el prin-

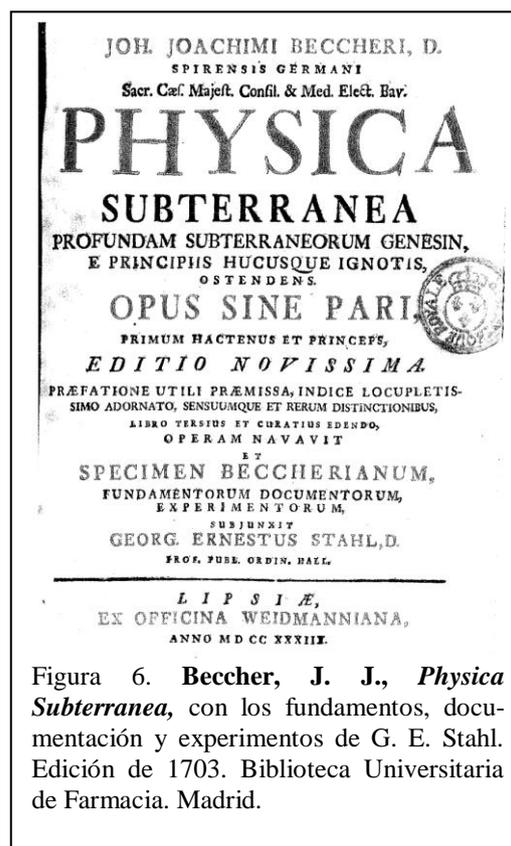


Figura 6. Beccher, J. J., *Physica Subterranea*, con los fundamentos, documentación y experimentos de G. E. Stahl. Edición de 1703. Biblioteca Universitaria de Farmacia. Madrid.

³⁵ Podría decirse que Boyle fue un alquimista desprejuiciado.

³⁶ Huygens, Christiaan., 1888, *Œuvres Complètes*, 30 vols., La Haye: Martinus Nijhoff, 1888-1950 Vol 10. p. 239.

³⁷ (Leibniz a Huygens, 29 de diciembre de 1691, en Huygens, *op. Cit.*, Vol 10 p. 228).

³⁸ Beccher decía que un buen peripatético es un mal químico.



Figura 7. Georg Ernest Stahl. (1660 – 1734)

cipio que le imparte a las sustancias su carácter combustible. Este principio es el más abundante en los minerales metalíferos. Al tercer principio lo llamó *tierra fluida*.³⁹

En la cuarta sección se ocupó de la formación de los *mixtios*⁴⁰. La quinta sección está dedicada a detallar las características generales de las tres clases de mixtos: animales, vegetales y metales. La sexta sección trata de los componentes químicos de los mixtos. La séptima está dedicada a las “afecciones” de los cuerpos subterráneos.

Posteriormente, a su *Physica Subterranea* le agregó dos suplementos, uno referido a la obtención de metales y el otro donde analiza las teorías de la transmutación de metales en oro.

Si bien las concepciones de Beccher eran erróneas, su mérito fue el de proponer, en su *Physica*

Subterranea, una teoría química mediante la cual todos los hechos conocidos en este campo se podían conectar y deducir de un conjunto de principios. Sus concepciones acerca de la naturaleza y reactividad de las sustancias fueron adoptadas, y modificadas considerablemente, por Georg Ernest Stahl (1660 – 1734).

Stahl hizo aportes considerables a las teorías médicas de la época, pero sus concepciones sobre la Química fueron trascendentes y, aunque equivocadas, perduraron durante casi todo el siglo XVIII.

De los diversos escritos que publicó, el más importante es *Fundamenta Chymiae dogmaticæ et experimentalis*. En ella reconoce que todo el mérito de esta obra se debe a su maestro y amigo Beccher. Dividida en dos partes, expone en la primera los conceptos teóricos mientras que la segunda está dedicada a la práctica química:

§1. Chymia, alias Alchymia & Spagirica, est ars corpora vel mixta vel composita, vel aggregata etiam in principia sua resolvendi, aut ex principiis in talia combinandi.

§ 2. Subjectum ejus sunt omnia mixta &c composita, quæ resolubilia & combinabilia. Objectum est ipsa resolutio & combinatio, seu corruptio & generatio: quemadmodum vero ad finem fine mediis non prevenitur, ita huic etia, arti pro varietate subjectorum varia competunt.

³⁹ Se ha tratado de vincular, erróneamente, estos principios con la sal, el azufre y el mercurio de los alquimistas.

⁴⁰ Los mixtios son sustancias formadas por los elementos, o principios, en una proporción y modo determinado, lo que le da su forma y cualidades características.

§3. Generaliter media hæc distingui possunt in materialia, seu quæ remotius; & formalia, seu quæ proxime ad finem obtinendum faciunt. Illa sunt instrumenta hæc operationes ipsæ.

§4. Finisest physicus & pathologicus, theoreticus: vel medicus, mechanicus, œconomicus, practicus.

§5. Efficiens Chymiaë causa, seu quæ ipsam exercer, est Chymicus.⁴¹

Su definición de Química fue la más adecuada de su época. Nótese que, además, estableció los sujetos y objetos de esta disciplina, los medios que emplea para su estudio, los fines que persigue y cuál es su “causa eficiente”.

Para Stahl, el sujeto de la Química está formado por todos los cuerpos mixtos, los compuestos y los agregados que se pueden resolver y combinables. El objeto de este arte es precisamente la resolución y la combinación (*corruptio & generatio*). Los medios que emplea la Química son materiales, distinguiendo entre medios “remotos” (y formales) — que, como “la calcinación” o “la destilación”, son los procedimientos generales que se emplean en esta disciplina — o inmediatos, la práctica cotidiana en el laboratorio. Además, sostenía que, de acuerdo con la proximidad del fin a obtener son instru-

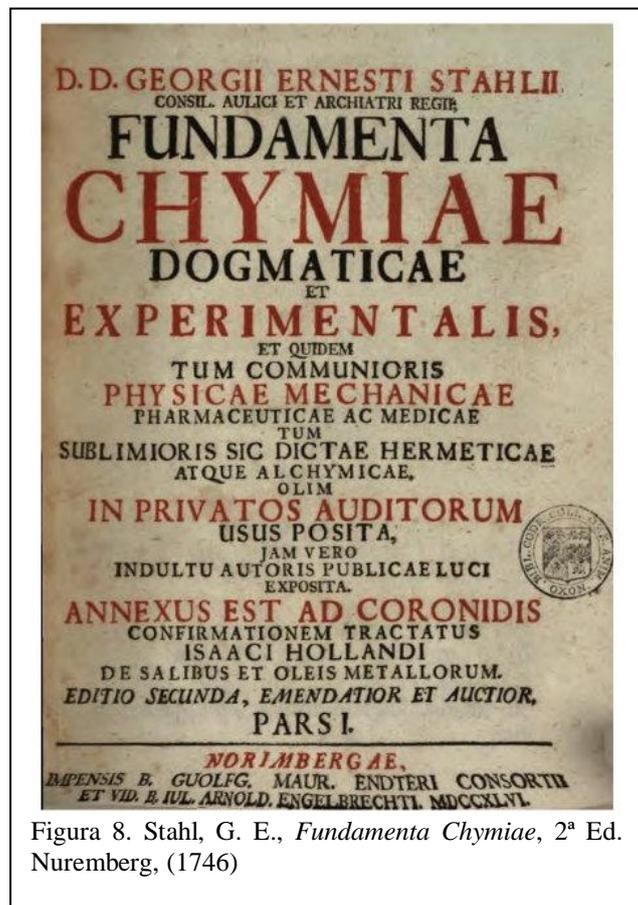


Figura 8. Stahl, G. E., *Fundamenta Chymiaë*, 2ª Ed. Nuremberg, (1746)

mentales, como el desarrollo de nuevos aparatos que optimicen los resultados, o las operaciones mismas que se efectúan en el laboratorio para obtener un resultado concreto.

Los fines que atribuyó a la Química eran diversos: físicos o filosóficos (teóricos) o bien podían ser médicos, mecánicos, económicos o prácticos. La causa eficiente, radicaba en quien la ejercía: el químico.

⁴¹ §1. La Química, también llamada Alquimia o Espagírica, es el arte de resolver los cuerpos mixtos, compuestos y agregados en sus principios y de componer tales cuerpos a partir de esos principios.

§2. El sujeto (de la Química) está formado por todos los cuerpos mixtos, los compuestos y los agregados que se pueden resolver y combinar. El objeto de este arte es, precisamente, la resolución y la combinación, o la corrupción y la generación: de modo tal que, ciertamente, al final los medios no prevengan que este arte esté en armonía con una variedad de otros sujetos.

§3. Los medios son materiales y generalmente se los distingue entre remotos, — y formales — y próximos, cuando al fin se los obtiene. Sus instrumentos, son las operaciones mismas.

§4. Los fines son físicos y patológicos o teóricos, o médicos, mecánicos, económicos, económicos o prácticos.

§5. La causa eficiente de la Química es la misma (persona) que la ejerce: el químico.

Stahl sostuvo que para adquirir este arte, se deben conocer los fundamentos científicos involucrando la memoria, el oído y el espíritu: el manejo adecuado de las operaciones se lograría cuando fueran tratadas manualmente y analizadas de manera personal “bajo dos doctrinas emergentes”, que eran las partes teórica y práctica de la Química.

En la concepción de Stahl, la teoría química se adquiere, en general, por “información”. Esa información es axiomática y es suministrada “de manera sintética *à priori*”. Pero, en particular, se adquiere “analíticamente y *à posteriori*”. Su práctica se realiza mediante una cuidadosa instrucción en las operaciones manuales propias, las cuales, — en general — están limitadas por el lugar, el tiempo, el sujeto y los medios disponibles y, en particular, por la manera de realizarlas.

En cuanto a la estructura de la materia, Stahl sostuvo que todos los cuerpos naturales son simples o compuestos. Los simples no tienen “partes físicas” de distinta naturaleza, pero los compuestos sí. Los simples son *principios*, o la primera causa material de los mixtios, y los compuestos — de acuerdo con las diferencias de sus mixturas — son *mixtios*, *compuestos* o *agregados*. Los *mixtios* están formados únicamente por *principios*, los *compuestos* están formados por *mixtios* en una determinada y única relación, mientras que los *agregados* resultan de una mera unión mecánica, cualquiera sea ella.

Un *principio*, en la concepción de Stahl, se define *à priori* como lo que— en un compuesto — primero se excita y, *à posteriori*, como lo último que se resuelve. Cómo no siempre se puede lograr una resolución perfecta de un mixtio, Stahl propuso clasificar a los principios en *físicos* y *químicos*, reservando el término de *físicos* para aquellos principios que realmente se encuentran en la materia pero que aún no han podido ser establecidos mediante procedimientos químicos y el nombre de *químicos* para aquellos cuerpos que se pueden reducir mediante el análisis químico.

A diferencia de Beccher, consideraba que los “principios simples” son cuatro y que los mixtios son compuestos formados por esos principios.

El primer objeto de la Química es la *corrupción* (lo que hoy llamamos, *análisis*) y el segundo la *generación* (la *síntesis* de compuestos). A estos dos aspectos, le dedicó una considerable extensión en su *Fundamenta* y dio cuenta de una gran cantidad de procesos químicos y de los aparatos que se emplean.

A lo largo de la obra dio una descripción detallada de todas las sustancias conocidas a esa época y de los procesos más comunes para sus “corrupciones” y combinaciones (destilación, cristalización, precipitación, lixiviación, formación de amalgamas, etc.) De todos los procesos y transformaciones que analizó, los más importantes, desde el punto de vista teórico, son los referidos a la calcinación y a la combustión.

De su maestro Beccher, tomó la concepción de que todos los cuerpos que se queman por el fuego son compuestos y que durante la combustión, uno de sus componentes se disipa. Algunos de esos cuerpos combustibles, dejan un ácido al quemarse mientras que otros dejan un residuo pulverulento sólido. Este residuo que posee las propiedades de una “tierra” se llama, genéricamente, la “*calx*” (cal) del cuerpo combustible. Los metales son sustancias compuestas que al quemarse dejan

como producto fijo una cal. En cambio, cuando se quema azufre o fósforo, lo que queda es un ácido.

Dado que hay cuerpos incombustibles, una conclusión lógica de esta teoría es que son “cales” que han quedado luego de una combustión anterior. Así, por ejemplo, la cal viva (óxido de calcio) que es incombustible, es una cal y si se le pudiese restaurar la materia que se disipó cuando se quemó, volvería a tener todas las características de un metal.

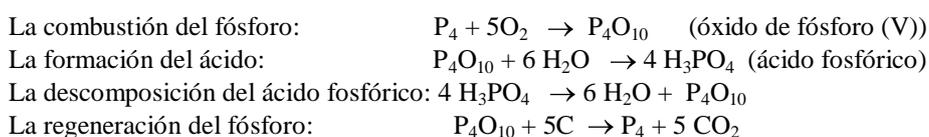
De acuerdo con esta teoría, la combustibilidad de un material se debe a un componente que se encuentra fijo en el combustible pero que se “escapa” mediante la inflamación. Beccher bautizó a ese componente como *terra pinguis*. Stahl, en cambio, lo llamó “flogisto” (del griego: *φλογιστός*: combustible).

Para corroborar su teoría de que el flogisto se encuentra en todos los cuerpos combustibles, Stahl propuso varios experimentos. En uno de ellos explica que al quemar fósforo, este produce una llama intensa, se libera mucho calor y el material se disipa como un “humo blanco”. Pero si la combustión se realiza en un recipiente de vidrio de forma apropiada, ese “humo blanco” se deposita en el interior del recipiente de vidrio y rápidamente absorbe la humedad atmosférica convirtiéndose en un líquido ácido, ácido fosfórico. Al colocar ese líquido en un crisol de platino y calentar hasta el rojo sombra, se separa agua en forma de vapor y queda un residuo que al enfriar semeja un vidrio incoloro, conocido en esa época con el nombre de “ácido fosfórico seco” o “anhídrido fosfórico”. Cuando se mezcla ese “ácido fosfórico seco” con carbón en polvo en una retorta de vidrio y se calienta lo suficiente, una porción del carbón “desaparecerá” y se formará fósforo que tendrá las mismas propiedades que tenía antes de la combustión.⁴²

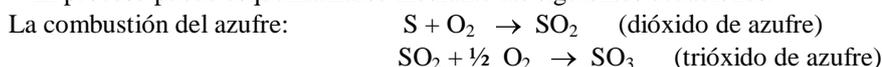
Para esta última etapa, en vez del carbón, Stahl propuso también diversas sustancias combustibles “en tanto puedan proveer la cantidad suficiente de calor” y afirmó que pueden convertir el “ácido seco de fósforo” en fósforo. En vez de carbón, la reducción se puede lograr con negro de humo, azúcar, resinas o metales como el estaño o el antimonio. De esto concluyó que hay un “principio común” que los combustibles le comunican al “ácido seco de fósforo” y, como con todos los combustibles empleados el nuevo cuerpo formado es idéntico, el principio que le fue comunicado debe ser el mismo. Con esto, Stahl “probó” que todos los cuerpos combustibles contienen el mismo principio, y ese principio es el “flogisto”.

Stahl también analizó que cuando el azufre se quema se convierte en ácido sulfúrico. Pero si el ácido sulfúrico se calienta con carbón, o con fósforo, se convierte nuevamente en azufre⁴³. Si se re-

⁴² El proceso puede esquematizarse mediante las siguientes ecuaciones:



⁴³ El proceso puede esquematizarse mediante las siguientes ecuaciones:



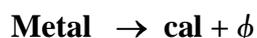
emplaza el carbón por antimonio o estaño también se regenera el azufre. En este caso el razonamiento es similar al empleado en la combustión y la reducción del fósforo, por lo que la conclusión es la misma.

Al analizar otro experimento, Stahl expresó que cuando se calienta al aire un trozo de plomo hasta el rojo sombra, agitando y exponiendo nuevas superficies al aire, se convierte en un pigmento llamado *plomo rojo*⁴⁴; este es una cal de plomo. Para retornar esta cal a su estado de plomo metálico sólo hay que calentarla con casi cualquier combustible disponible. El carbón, la turba, el azúcar, el hierro, la harina, el cinc, etc., deben contener el mismo principio que le comunican al plomo rojo y, al hacerlo, lo convierten en plomo. Ese principio es el flogisto.

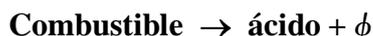
Con estos y otros resultados experimentales Stahl “probó” la existencia del flogisto en todos los cuerpos combustibles y sus demostraciones fueron consideradas tan completas, que su opinión fue adoptada por los químicos de la época, casi sin excepción.

§ 4. La teoría del flogisto como ciencia normal

Se entró así en lo que Thomas Kuhn hubiese llamado “período de ciencia normal”. Período que duraría casi un siglo. La comunidad química aceptó que los metales eran compuestos formados por “cales” y “flogisto” y que los combustibles no metálicos están formados por ácido y flogisto. Indicando al flogisto mediante la letra griega ϕ , la calcinación se puede representar



La combustión de un material no metálico se puede representar



En la concepción de Stahl, las cales son capaces de unirse al flogisto en proporciones indefinidas. Las que están unidas a una pequeña proporción de flogisto suelen retener su aspecto térreo, pero el aumento de la proporción de flogisto lleva a la cal al estado de metal.

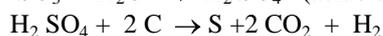
En esta teoría, los colores de los cuerpos combustibles se deben a la proporción de flogisto en ellos presentes y si varía la proporción de flogisto — por ejemplo, al calentar — el color comienza a cambiar.

La afinidad entre una cal metálica y el flogisto depende de la proporción de flogisto y si esta es lo suficientemente alta, restaura completamente el metal.

Formación de ácido sulfúrico



Reducción del ácido sulfúrico



⁴⁴ Se refiere al *minio*, Pb_3O_4

Tanto Beccher como Stahl representaron al flogisto como una sustancia “seca”, de naturaleza térrea, cuyas partículas eran extremadamente sutiles y que al liberarse se agitaban y movían con enorme velocidad. Stahl llamó a esto *motus verticillaris* y, según él, ese movimiento era el responsable del fenómeno del calor generado en la combustión y de la ignición o inflamación del combustible.

Dada la gran afinidad del flogisto por los metales y siendo estos insolubles en agua, se supuso que el flogisto también sería insoluble en agua. En esa época, la insolubilidad en agua era considerada una propiedad característica de los “cuerpos térreos”. De allí que Beccher y Stahl le adjudicaron al flogisto el carácter térreo.

Si bien las consecuencias observacionales de la teoría del flogisto parecían corroborarla, aislar el flogisto era imposible. Beccher había sugerido que, por su combustibilidad, el azufre tenía las características de *terra pinguis*, (flogisto)⁴⁵. Pero Stahl no lo aceptó, aunque reconoció que el azufre tiene un porcentaje de flogisto muy alto. Según su opinión, el combustible con mayor porcentaje de flogisto era el hollín, y eso explicaba la relativa facilidad con la que el hollín en caliente regeneraba los metales a partir de sus sales. En sus *Experimentum Novum* trató de demostrar que tanto en el hollín como en el azufre el flogisto es el mismo. Para ello, redujo sulfato de potasio mediante carbón obteniendo “hígado de azufre”⁴⁶ del cual, por la acción de un ácido, precipita azufre. A partir de la reducción de sales metálicas mediante hollín, infirió la identidad del flogisto en los metales con el “principio inflamable” que se encuentra en el hollín y en el azufre: de esta identidad concluyó que hay un solo principio y ese principio es el flogisto.

§ 5. Enigmas y anomalías en la teoría del flogisto

Durante buena parte de su vigencia, los químicos más relevantes de la época — Caspar Neumann (1693 – 1737), William Cullen (1710 – 1790), Joseph Black (1728 – 1799), Pierre Joseph Macquer (1718 – 1784), Henry Cavendish (1731 – 1810), Carl Wilhelm Scheele (1742 – 1786), Joseph Priestley (1733 – 1804), Tobern Olof Bergman (1735 – 1784) y otros — adhirieron al “paradigma” de la combustión y la calcinación y se esmeraron en pulirlo y resolver algunos de los “puzzles” que el mismo presentaba. Así, por ejemplo, un interrogante que surgía de la teoría era el de definir la naturaleza de los cuerpos incombustibles. Con el tiempo se llegó a aceptar que estos materiales son los productos que quedan luego de la combustión. De esta manera, el cuarzo fue considerado una “cal” y si un químico no encontraba el combustible que pudiera entregarle su flogisto, la falla no era de la teoría sino que era un producto de su inhabilidad. En este paradigma, el oro era un compuesto y la tarea de encontrar un método para liberar su flogisto y transformarlo en una cal, fue un desafío que ningún químico pudo vencer.

⁴⁵ De allí que se haya afirmado que Beccher creía en los tres principios de los alquimistas: azufre, mercurio y sal.

⁴⁶ Es una mezcla de sulfuro de potasio y polisulfuros de potasio.

Una de las “anomalías” que presentó la teoría de Stahl, fue el aumento de peso que acompaña a la calcinación. Si en la calcinación o en la combustión se libera flogisto, el ácido o la cal resultante deben tener un peso menor que el combustible de partida. Si bien desde más de dos siglos se había comprobado que la calcinación va acompañada por un aumento de peso, la falta de material bibliográfico sumían a los químicos del siglo XVIII en su ignorancia..

En 1762, Mathieu Tillet, (1714 – 1791) verificó cuantitativamente el aumento de peso que acompaña a la calcinación del plomo. Esto le sorprendió, ya que la liberación de flogisto debería reducir el peso de la cal. Por ello, presentó un informe ante la Academia de Ciencias en donde expresó que “la explicación de este remarcable hecho no ha sido aún dada pero tengo la esperanza de que en un futuro próximo se pueda suministrar alguna elucidación del tema”.

En los cursos de Química que daba en el Laboratorio Montot, Gabriel-François Venel (1723 – 1775) explicaba que el flogisto no es atraído por el centro de la tierra sino que tiende a elevarse como el fuego. Por eso tiene masa negativa, lo que explica el aumento de peso en la calcinación y la disminución de peso en la reducción.

Louis-Bernard Guyton de Morveau, (1737 – 1816) intentó explicar el aumento de peso postulando que el flogisto, al tener una densidad mucho menor que el aire, hacía que el aire se depositase sobre la cal.

Otros químicos de la época le restaron importancia al aumento de peso. En su libro *Elémens de chymie théorique* (1749), Pierre Joseph Macquer sostuvo que en el proceso de formación de una cal y su posterior reducción a metal, debería producirse una disminución del peso. En 1778, al enterarse de los experimentos de Lavoisier, escribió que esos resultados que parecen revertir toda la teoría del flogisto lo habían aterrorizado pero al considerar que era, meramente, una cuestión de relaciones en peso sintió que tenía “un peso menos sobre el estómago”⁴⁷. Otros, aceptaron una hipótesis *ad hoc*: que el flogisto tenía masa negativa.

Otra de las anomalías en la teoría del flogisto fue encontrada en 1774, por el químico francés Pierre Bayen (1725 – 1798)⁴⁸. Bayen observó que al calentar óxido de mercurio, se forma mercurio sin que se requiera ningún combustible que le entregue su flogisto a la cal. ¿De dónde proviene, entonces, el flogisto necesario para convertir la cal de mercurio en mercurio metálico? La imposibilidad de responder a esa pregunta hizo que Bayen propusiera que el óxido de mercurio es una sustancia diferente de las cales metálicas usuales ya que el carbón era innecesario para la reducción de esta cal y que debería investigarse si existen otras “cales” de comportamiento similar a la del mercurio.

⁴⁷ **Dumas, J. B.:** (1837); *Leçons sur la philosophie chimique professées aux Collège de France... recueillies par M. Bineau*. Ebrard. Paris. p. 144 - 145.

⁴⁸ **Pierre Bayen:** « Essais d'expériences chimiques faites sur quelques précipités de mercure dans la vue de découvrir leur nature. » *Journal de Physique*, Observations 3, 1774, 280 – 295.

§ 6. Crisis y revolución en marcha

En el último cuarto del siglo XVIII, las anomalías y enigmas que presentaba la teoría del flogisto comenzaron a generar inquietud en la comunidad química. Joseph Priestley, Carl Wilhelm Scheele, Joseph Black y Henry Cavendish, intentaron emparejar la teoría formulando diversas hipótesis sobre sus resultados experimentales. Pero los trabajos de Lavoisier sobre la combustión son los que iniciaron la revolución científica que finalmente derrocaría a la teoría del flogisto.

Curiosamente, el principio del fin de la teoría del flogisto se debe a los descubrimientos que hizo un hombre que fue partidario de esa teoría hasta mucho tiempo después que la teoría fuera abandonada: Joseph Priestley.

Priestley, un teólogo opuesto a la Iglesia anglicana, no tenía muchos recursos para hacer investigación experimental así como tampoco podía conseguir patrocinadores para los mismos, dadas sus ideas religiosas y políticas, pero tuvo la habilidad suficiente para diseñar algunos aparatos para estudiar las propiedades y el comportamiento de los gases y sus descubrimientos le proporcionaron fama internacional. Viviendo en Leeds, en las proximidades de una fábrica de cerveza, observó que en el proceso se desprendía “aire fijo” (dióxido de carbono). El aire fijo había sido descubierto por Joseph Black en 1755, pero Priestley tuvo la sagacidad de recogerlo bajo agua con lo que una parte del gas quedaba disuelta y otra parte dispersa. La dispersión así formada (agua soda) tenía un sabor agradable y especial. Publicó su trabajo en 1772⁴⁹. La publicación fue rápidamente traducida al francés y el Colegio de Médicos de Londres la remitió al Secretario del Tesoro de Gran Bretaña puntualizando las ventajas que puede presentar el agua impregnada con ácido carbónico para reducir los casos de escorbuto en alta mar⁵⁰.

El primero de sus descubrimientos fue el nitrógeno. La existencia de este gas ya había sido mencionada en 1674 por John Mayow en su *Tractatus quinque medico-physici* y había sido detectada por Stephen Hales (1677 – 1761) quien inventó un aparato para recoger gases sobre agua, aunque no analizó sus propiedades. Los trabajos de Hales inspiraron a Priestley quien en 1773, logró aislar nitrógeno casi puro, — al cual llamó “aire flogisticado” — y estudió sus propiedades.

El 1º de agosto de 1774 al calentar “*mercurius calcinatus per se*” (óxido de mercurio II) mediante una lente convergente y recoger el gas desprendido bajo agua des-

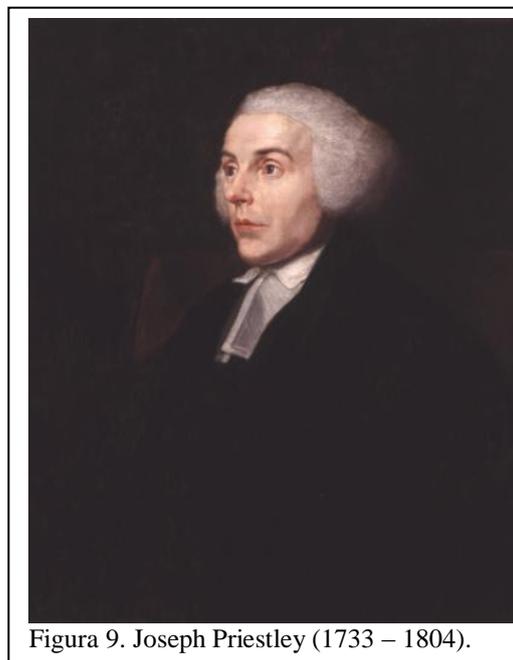


Figura 9. Joseph Priestley (1733 – 1804).

⁴⁹ Priestley, J., (1772): *Directions for impregnating water with fixed air; in order to communicate to it the peculiar Spirit and Virtues of Pyrmont Water*. J. Johnson. London.

⁵⁰ Varios estudios habían comprobado que el ácido carbónico reducía la putrefacción de los tejidos de seres vivos, por lo que se pensó que el dióxido de carbono podría aminorar los efectos de la enfermedad.



Figura 10. Antoine Laurent Lavoisier (1743 – 1794) y Marie-Anne Pierrete Paulze (1758 – 1836).

cubrió el oxígeno, — al que bautizó “aire desflogitizado” — y estudió sus propiedades⁵¹. En octubre de ese año viajó a París en compañía de su amigo Lord Shelburne. En una cena con Antoine de Lavoisier y la esposa, Priestley comentó que había descubierto que el aire está formado por dos componentes, uno de los cuales avivaba la combustión de una bujía y el otro no. Priestley escribiría más tarde: “*All the company and Mr. and Mrs. Lavoisier as much as any, expressed great surprise*”.⁵² Ante la sorpresa de Lavoisier y su esposa, interrumpieron la cena y fueron al laboratorio donde Priestley repitió la descomposición del precipitado *per se* y mostró que el gas desprendido aviva la llama de una astilla de madera con un punto de ignición, demostrando, de esta manera, que el oxígeno favorece la combustión.⁵³

Ya en 1772 Lavoisier había presentado una memoria describiendo diversos experimentos que probaban que al quemar fósforo o calcinar metales en aire, los productos de estas transformaciones tienen

pesos mayores que los materiales originales y que, además, en cada uno de estos procesos se absorbe una cierta cantidad de aire. Entre 1773 y 1774, repitió los experimentos de Boyle de calcinar plomo y estaño en retortas de vidrio. Pesando las retortas cerradas *antes* y *después* del calentamiento encontró que el peso no variaba. Al romper el extremo cerrado de la retorta, penetraba aire al interior y se formaba la cal con un aumento de peso. En esa época también observó que, en la combustión del fósforo con carbón, no todo el aire se combina, sino que había una porción del aire que era “inerte”, a la que luego se la llamaría “aire fijo”. Lavoisier no se ocupó más del asunto hasta la visita de Priestley. Parecería que hasta entonces Lavoisier no estaba convencido de que solamente una parte del aire interviene en la combustión y en la respiración. Pero se percató de la importancia del descubrimiento de Priestley para la interpretación de sus propios trabajos (aún inconclusos). Es-

⁵¹ “Having afterwards procured a lens of twelve inches diameter, and twenty inches focal distance, I proceeded with great alacrity to examine, by the help of it, what kind of air a great variety of substances, natural and factitious would yield putting them into the vessels ... which I filled with quicksilver, and kept inverted in a bason of the same... With this apparatus, after a variety of other experiments ... on the 1st. August 1774, I endeavoured to extract air from *mercurius calcinatus per se*; and I presently found that, by means of this lens, air was expelled from it very readily. Having got about three or four times as much as the bulk of my materials, I admitted water to it, and found that it was not imbibed by it. But what surprized me more than I can well express, was, that a candle burned in this air with a remarkable vigorous flame ... I was utterly at a loss how to account for it” (Priestley, J.: *Experiments and Observations on Different Kinds of Airs*, 1775, p. 8 – 10)

⁵² Priestley, J., (1800): *The Doctrine of Phlogiston Established*, p. 88.

⁵³ Carl Wilhelm Scheele, había descubierto el oxígeno un año antes, al que llamó aire ígneo (*feuerluft*), obteniéndolo no sólo del precipitado *per se*, sino también calentando dióxido de manganeso con ácido sulfúrico y por descomposición térmica del nitrato de potasio, nitratos de mercurio (II) y de mercurio (I), calentado plata con carbonato de mercurio (I) y otros procedimientos. Pero sus hallazgos se publicaron recién en 1777. En 1892, fueron encontradas y publicadas las notas del cuaderno de laboratorio de Scheele. (Nordenskjöld, *Scheele, Nachgelasse Briefe*. Stockholm, 1892). A partir de entonces, la comunidad científica lo reconoce como el descubridor del oxígeno.

to le permitió establecer que lo que se incorporaba a la cal era el “aire desflogistizado” y lo pudo demostrar en un experimento de 1776, descrito en 1777 e incorporado a su *Traité Élémentaire de Chimie* en 1789. Al nitrógeno lo llamó primeramente “*mofete atmosphérique*”, luego “*air méphitique*” y más tarde “*azote*”. (El nombre “nitrógeno” fue acuñado por Chaptal en 1790). Al oxígeno,

formado primero calcinando mercurio con aire en una retorta y luego descomponiendo el óxido de mercurio (II), lo llamó inicialmente “*air éminemment respirable*” y luego “*air vital*”.

Al describir el oxígeno dice “*cet air que nous avons découvert presque en même temps M. Priestley, M. Schéele & moi ...*”⁵⁴. Ya hemos dicho que Priestley le comunicó la obtención de oxígeno a partir del *precipitatum per se*. Los trabajos de Scheele son independientes y anteriores a los de Lavoisier y Priestley. Por lo que no es adecuado que se atribuya a Lavoisier el descubrimiento del oxígeno.

Lavoisier realizó diversos experimentos que refutaban las consecuencias observacionales derivadas de la teoría del flogisto. Para ello efectuó diversas combustiones en “aire vital” y resumió los resultados en cuatro conclusiones:

- 1) Las sustancias sólo arden en aire vital.
- 2) Los no metales, como azufre, fósforo y carbón, al quemar producen ácidos. [Este es el origen del nombre oxígeno

(ὄξύς = ácido γείνομαι = engendro)]

- 3) Por combustión, los metales producen sales con absorción de oxígeno.
- 4) La combustión no es, de ningún modo, un proceso debido al escape de flogisto, sino a la combinación de la sustancia combustible con oxígeno.

Estas conclusiones constituyeron la base de la Teoría Antiflogística, que en un comienzo apareció como una alternativa de la teoría del flogisto; pero cuando Lavoisier acumuló suficiente evidencia experimental se encontró en condiciones de afirmar, en 1783, que esta última teoría no sólo era innecesaria, pues todos los fenómenos conocidos podían explicarse también con la teoría contraria, sino incorrecta, puesto que algunos de sus principios o de sus consecuencias estaban en contradicción con la realidad experimental⁵⁵.

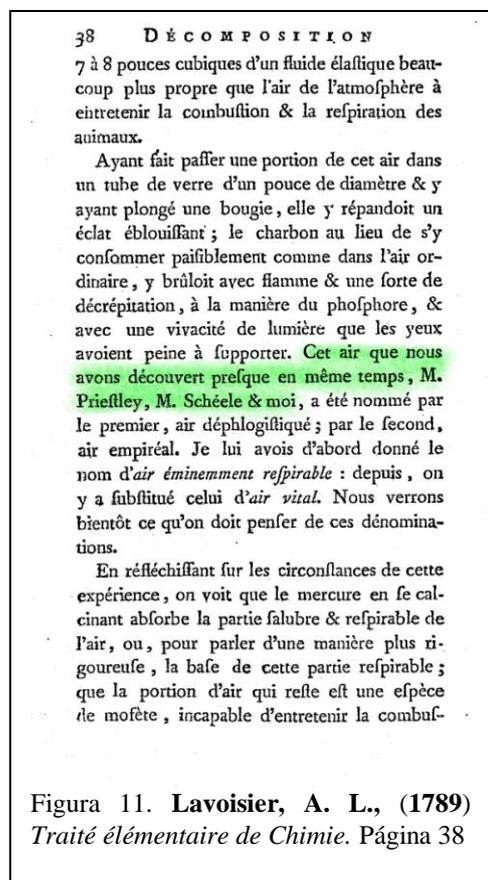


Figura 11. Lavoisier, A. L., (1789) *Traité élémentaire de Chimie*. Página 38

⁵⁴ Este aire, descubierto casi al mismo tiempo por el señor Priestley, el señor Scheele y yo ...”*Traité...* p. 38

⁵⁵ *Œuvres*, vol. II, p. 623.

Aunque Lavoisier no descubrió el oxígeno ni fue el primero en considerar que el oxígeno es un elemento⁵⁶ fue, sin duda alguna, el primero en darse cuenta de la importancia de ese descubrimiento. Si bien para él, el aire común era una *sustancia compuesta* y no una mezcla de gases y erróneamente estableció que en su formación intervenían 73 partes de *gas mefítico* y 27 partes de *gas eminentemente respirable*⁵⁷, merece el reconocimiento por establecer firmemente la verdadera teoría de la combustión y de la calcinación de los metales, mediante ingeniosas experiencias cuantitativas, algo que había sido entrevisto por Hooke, Mayow y Rey.

De los centenares de experimentos que Lavoisier realizó, merecen destacarse los descritos en la memoria titulada “*Sobre la Combustión en General*” (escrita en 1777 y publicada en 1780)⁵⁸. En ella Lavoisier reduce los fenómenos de la combustión a cuatro géneros, siendo el resultado más frecuente de la misma, la acidificación y todos los casos pueden explicarse mediante la idea de la fijación de “*air éminemment respirable*” (oxígeno). De acuerdo con su esquema, para explicar la combustión, la teoría del flogisto sería innecesaria. Pero en ninguna parte de la memoria la consideró incorrecta ni la rechazó. Sólo demostró que su enfoque explicaba lo que la teoría del flogisto no podía explicar de manera convincente.

Recién en una memoria⁵⁹ presentada en 1777, leída en 1779 y publicada en 1781, que lleva por título “*Consideraciones generales sobre la naturaleza de los ácidos y de los principios que los componen*”, Lavoisier propuso el nombre de oxígeno (*principe oxygène*) y dice, erróneamente, que este elemento es un constituyente “de todos los ácidos”⁶⁰.

§ 7. Teoría del calórico

Aunque Lavoisier no creía que el calor tuviese peso, lo consideraba aún como un “elemento imponderable”, al cual llamó *calórico*, en 1787. De acuerdo con las ideas de Black sobre el calor latente, sugirió que así como se tenía que:

hielo + calor = agua
 agua + calor = vapor de agua

también se tenía que:

base oxygène + calorique = gaz oxygène.

Adoptó la palabra *gaz* transformación del vocablo “gas”, creado por van Helmont, para indicar la combinación de un elemento base con calórico.

⁵⁶ Más de un siglo antes, Mayow había indicado que el aire está formado por dos “principios”.

⁵⁷ Lavoisier, A. L., (1789) : *Traité élémentaire de Chimie*. Tome premier. Cuchet. París. Chap. III. Décomposition de l'air, p. 40.

⁵⁸ *Œuvres*, vol. II, p. 225.

⁵⁹ *Œuvres*, vol. II, p. 248.

⁶⁰ Los llamados “hidrácidos”, como el clorhídrico, son sustancias ácidas en cuyas moléculas no hay oxígeno.

« ... nous dirons qu'un gaz ou fluide aériforme est une combinaison du *calorique* avec une substance quelconque; & en effet, toutes les fois qu'il y a formation de gaz, il y a emploi de calorique; & réciproquement toutes les fois qu'un gaz passe à l'état solide ou fluide, la portion de calorique nécessaire pour le constituer dans l'état de gaz, reparôit & devienne libre »⁶¹

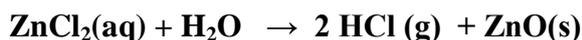
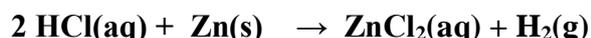
Durante la combustión en “*gaz oxygène*” se liberaban calórico y luz (a la cual Lavoisier también consideraba como un elemento imponderable). La combustión del fósforo podía representarse así:



§ 8. ¿El calórico es lo mismo que el flogisto?

En algunos aspectos, el calórico se parecía al viejo flogisto y Lavoisier se dio cuenta de que era necesario explicar de algún modo la producción de fuego durante el proceso de la combustión. En efecto, al tratar virutas de cinc, con ácido clorhídrico, se libera hidrógeno a la vez que se produce calor. El hidrógeno, que en esa época se conocía como “aire inflamable”, se detectaba por su clásico burbujeo y recogido sobre agua o mercurio ardía con desprendimiento de calor. Al evaporar parte del agua de la solución donde se había producido la reacción precipitaba una sal. Pero, mediante un calentamiento intenso se liberaba el ácido de esa sal dejando como residuo la cal del metal.

En términos modernos

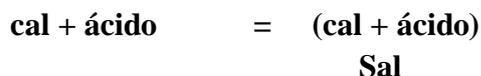
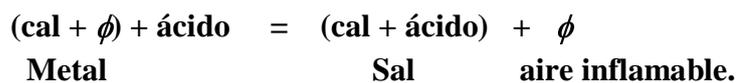


Cuando se hace actuar el mismo ácido sobre la cal se obtiene la misma sal. Pero, a diferencia con la reacción del ácido sobre el metal no se obtiene aire inflamable.



La pregunta que, indudablemente, debió preocupar a Lavoisier es: ¿De dónde proviene el aire inflamable que se obtiene al reaccionar el ácido con el metal? Para la teoría del flogisto la explicación era muy sencilla: El aire inflamable es flogisto, el metal es una cal + flogisto y la sal es cal + ácido. Con estas suposiciones las dos experiencias descritas anteriormente pueden representarse mediante:

⁶¹ “... diremos que un gaz o fluído aeriforme es una combinación de calórico con una sustancia cualquiera y, en efecto, cada vez que se forma un gas hay empleo de calórico y, recíprocamente, todas las veces que un gaz pasa al estado sólido o fluído, la porción de calórico necesario para constituirlo en estado de gaz reaparece y se torna libre. (En Kirwan, R., (1788): *Essai sur le phlogistique et sur la constitution des acides*. Paris. Nota de Lavoisier, p. 12).



La dificultad era seria y Lavoisier no pudo encontrar la solución. Sólo las investigaciones de Cavendish sobre la formación del agua a partir del “aire inflamable” y “aire desflogistizado” (oxígeno) facilitaron la clave para resolver la cuestión.

§ 9. La composición del agua

A principios de la década de 1780, tanto Lavoisier como los partidarios de la teoría del flogisto creían que el agua es una sustancia simple, un “principio”.

El 18 de abril de 1781, John Warltire (1725 – 1810), quien estaba tratando de determinar la masa del calórico, le envió una carta a Joseph Priestley en donde le relataba que, habiendo quemado pequeñas concentraciones de aire inflamable (hidrógeno) en un tubo cerrado de cobre, había registrado una disminución del peso, hecho que atribuía a la pérdida de calórico. Priestley retomó los experimentos de Warltire e hizo explotar una mezcla de aire inflamable y aire desflogisticado en un frasco, notando que, después de la combustión, aparecían gotitas de agua en las paredes del frasco. Priestley comunicó estas experiencias a James Watt (1736 – 1819) y a Henry Cavendish, quien había descubierto el hidrógeno en 1766. Con la autorización de Priestley, Cavendish se abocó al estudio de la combustión del hidrógeno en aire, tarea que le llevaría un par de años.

En marzo de 1782 Priestley⁶² investigó la reducción de las cales de los metales, producida cuando estas se calentaban en una atmósfera de aire inflamable (hidrógeno). Este gas era encerrado en una campana sobre agua o mercurio y la cal se sostenía dentro de ella mediante una cuchara vertical y se la calentaba concentrando los rayos solares mediante una lente. Usando rojo de plomo (Pb_3O_4), obtuvo plomo metálico y operó de modo que la cal absorbiese todo el aire inflamable. Según su interpretación el proceso es:



Al respecto escribió:

“ As soon as the minium was dry, by means of the heat thrown upon it, I observed that it became black, and then ran in the form of perfect lead; at the same time that the air diminished at a great rate, the water ascending within the receiver. I viewed this process with the most eager and pleasing expectation of the result, having at that time no fixed opinion on the subject; and therefore I could not tell except by actual trial whether the air was decomposing in the process, so that some other kind of

⁶² Priestley, J.; (1790): *Experiments and Observations on Different Kinds of Air*. Vol. I, p. 249.

air would be left, or whether it would be absorbed *in toto*. The former I thought the more probable, as if there was any such thing as phlogiston in inflammable air, I imagined, consisted of it and something else. However, I was then satisfied that it would be in my power to determine, in a very satisfactory manner, whether the phlogiston in inflammable air had any base or not; and if it had, what that base was.”

“For, seeing the metal to be actually revived, and that in a considerable quantity, at the same time that the air was diminished, I could not doubt but that the calx was actually imbibing something from the air; and from its effects in making the calx into metal, it could be no other than that to which chemists had unanimously given the name of *phlogiston*”⁶³.

Repitió este experimento con las mayores precauciones, variando las condiciones y la naturaleza de la cal. Para ello usó óxidos de estaño, de bismuto, de mercurio, de plata, de hierro y de cobre. En vez de recoger el hidrógeno sobre agua, utilizó mercurio y, en todos los casos, encontró que el hidrógeno se “absorbía” totalmente. De estos resultados experimentales, parecería que quedaba demostrado que el aire inflamable contenía flogisto o, directamente, era flogisto, idea sostenida por Cavendish en 1766 y por Richard Kirwan (1733 – 1812) en 1782. De modo que su conclusión fue:

“... that phlogiston is the same thing as inflammable air, and is contained in a combined state in metals, just as fixed air is contained in chalk and other calcareous substances: both being equally capable of being expelled again in the form of air.”⁶⁴

Convencido de haber encontrado un método empírico que “demostraba” la existencia del flogisto, Priestley se abocó a establecer las proporciones de flogisto presentes en diversos metales, determinando las cantidades de aire inflamable que podían incorporar sus sales. Encontró, por ejemplo, que la cal de estaño (SnO_2) absorbe, en condiciones ambientales, 377 onzas fluidas (1 fl. oz.: 29,5734 mL) de gas inflamable para formar 1 onza (1 oz: 28,3495 g) de estaño y que en la formación de 1 onza de plomo a partir de litargirio (PbO) se absorben 108 onzas fluidas de ese gas.⁶⁵ Suponiendo que estas reacciones se efectuasen a 20 °C y 1 atm, las cantidades estequiométricas para obtener 1 onza de cada metal serían, respectivamente, 388 y 111 fl. oz. Estos ejemplos dan una idea de la precisión con que Priestley trabajaba.

⁶³ Ni bien el minio (óxido de plomo) se secó mediante el calor que fluyó sobre él, observé que se tornó negro y tomó la forma de un perfecto plomo y, al mismo tiempo, el aire disminuyó en gran proporción y que el agua ascendía dentro del recipiente. Observé este proceso con la mayor impaciencia y la agradable expectativa del resultado ya que en esa época no tenía una opinión fija sobre el tema y, por lo tanto, no podía decir, excepto por un ensayo real, si el aire se descomponía en el proceso de modo que quedase otro tipo de aire, o si sería absorbido por completo. Esto último, pensé, sería lo más probable si en el aire inflamable existiese algo así como el flogisto. Imaginé que consistiría en eso y algo más. No obstante, me hubiera gustado poder determinar de una manera muy satisfactoria, si el flogisto tenía alguna base en el aire inflamable, o no; y si la tenía, cual era.

Al ver que el metal realmente revivía y lo hacía en cantidad apreciable, y que al mismo tiempo el aire (inflamable) disminuía, no pude sino pensar que la cal se estaba embebiendo realmente en algo del aire y, a juzgar por los efectos de transformación de la cal en metal, ese algo del aire era lo que los químicos han llamado *flogisto*.” **Priestley, J.; (1790):** *Experiments and Observations on Different Kinds of Air*. Vol. I, p. 251 - 252.

⁶⁴ ... que el flogisto es la misma cosa que el aire inflamable y está contenido en un estado de combinación en los metales, tal como el aire fijo (*dióxido de carbono*) está contenido en la caliza (*carbonato de calcio*) y otras sustancias calcáreas: ya que ambos son igualmente capaces de ser nuevamente expulsados en forma de gas. *Ibid.* p. 254.

⁶⁵ **Priestley, J.; (1790):** *Experiments and Observations on Different Kinds of Air*. Vol. I, pp. 258 y ss.

Priestley se encontró entonces a la vera de un gran descubrimiento que, en primer lugar, destruiría la teoría de Stahl y que, en segundo término, podría haber llevado a otro descubrimiento de magnitud: la determinación de la composición del agua, ya que en muchos experimentos en los cuales desecaba cuidadosamente el aire inflamable, al cabo de la reducción se producía agua “en cantidad suficiente”. Pero sus ideas acerca del flogisto no le permitieron establecer el verdadero significado de sus resultados. En su concepción teórica, al flogistizar una cal, ella aumentaría su peso y que el peso del metal formado debería ser igual al peso de la cal más el del flogisto absorbido. En vano trató de probarlo experimentalmente, ya que sus resultados no concordaban con su hipótesis. Lejos de aceptar la realidad empírica, introdujo diversas hipótesis auxiliares para justificar el fracaso:

“...that were it possible to procure a perfect calx, no part of which should be sublimed and dispersed by the heat necessary to be made use of in the process, I should not doubt but that the quantity of inflammable air imbibed by it would sufficiently add to its weight.”⁶⁶

Resulta extraño que un hombre, sin duda inteligente y avezado experimentador en Química, no haya aceptado el resultado experimental de que la calcinación de un metal incrementa el peso. Negar la evidencia experimental lo llevó a escribir:

“Of late, it has been the opinion of many celebrated chemists, Mr. Lavoisier among others, that the whole doctrine of phlogiston is founded on mistake. The arguments in favour of this opinion, especially those which are drawn from the experiments Mr. Lavoisier made on mercury, are so specious that I own I was myself much inclined to adopt it.”⁶⁷

En tanto Priestley dejaba pasar la oportunidad de encontrar el verdadero mecanismo de la calcinación y la combustión, Cavendish no alcanzaba a precisar qué ocurría en la descomposición del agua.

Los experimentos de Cavendish sobre la formación de agua a partir de aire inflamable (H_2) y aire desflogistizado (O_2) comenzaron como una continuación del trabajo preliminar de Priestley y



Figura 12. Henry Cavendish (1731 – 1810).

⁶⁶ ... (lo comprobaría) si fuera posible encontrar una cal perfecta, de la que ninguna parte sublimase o dispersase por el calor necesario para usarla en el proceso, no tendría dudas de que la cantidad de aire inflamable embebida sería suficiente para aumentar su peso.” Priestley, J.; (1790): *Experiments and Observations on Different Kinds of Air* Vol. I. p. 261.

⁶⁷ Últimamente, ha sido la opinión de muchos químicos célebres, M. Lavoisier entre ellos, de que toda la doctrina del flogisto está fundada sobre un error. Los argumentos a favor de esta opinión, especialmente los que se deducen de los experimentos que con mercurio hizo M. Lavoisier, son tan engañosos que hasta yo mismo estuve tentado de adoptarlos. Priestley, J.; (1790): *Experiments and Observations on Different Kinds of Air* Vol. I. p. 249.

Wartire, y los expuso en una memoria cuyo título es *Experiments on Air*⁶⁸. Comenzó por demostrar que, cuando los dos gases se hacen explotar en un vaso cerrado de cobre o de vidrio, no hay pérdida de peso (contrariamente a lo que suponía Wartire). Usando distintas proporciones de mezcla, llegó a la conclusión que:

“Cuando el aire inflamable y el aire común se hacen explotar en proporciones adecuadas, casi todo el aire inflamable y cerca de un quinto del aire común pierden su elasticidad y se condensan en un rocío que se deposita sobre el vidrio.”

“Para examinar mejor la naturaleza de este rocío” quemó los gases e hizo pasar el “aire quemado” por un tubo de vidrio de unos 8 pies de largo con el objeto de condensar el rocío. “Con este dispositivo se condensó en el tubo una cantidad de agua superior a los 135 granos. Esta agua no tenía gusto ni olor y no dejaba sedimento apreciable cuando se evaporaba a sequedad y tampoco desprendía ningún olor picante durante la evaporación, en una palabra, parecía agua pura.”

Cavendish repitió el ensayo de Priestley quemando, mediante una chispa eléctrica, aire desflogistizado y aire inflamable en un globo de vidrio cuya capacidad era de 8800 granos⁶⁹. El globo fue vaciado mediante una bomba neumática y en él se hacía entrar la mezcla de ambos gases. Comprobó que en las explosiones desaparecían ambos gases en la relación de volúmenes aire inflamable: aire desflogistizado = 2,02 : 1.

En el globo se recogían unos 30 granos de agua. Cuando usaba aire común, el agua formada era sensiblemente ácida al paladar, estaba saturada de álcali fijo y al evaporarla dejaba un residuo de nitro de casi 2 granos. Esto es, el agua en el globo estaba unida a una pequeña cantidad de “ácido nitroso”. Cavendish encontró que se obtenía más ácido cuando se utilizaba un exceso de aire común, pero no se formaba ácido cuando utilizaba un exceso de aire inflamable. Cavendish no pudo encontrar la causa de esta formación de ácido⁷⁰, lo que retrasó considerablemente la publicación de su trabajo. Al respecto, en la Memoria leída ante la Royal Society el 15 de enero de 1784 expresa:

“I think, we must allow that dephlogisticated air is in reality nothing but dephlogisticated water, or water deprived of its phlogiston; or, in other words, that water consists of dephlogisticated air united to phlogiston; and that inflammable air is either pure phlogiston, as Dr. Priestley and Mr. Kirwan suppose, or else water united to phlogiston: since, according to this supposition, these two substances united together form pure water.”⁷¹

⁶⁸ *Phil. Trans* 1784. 74, p. 119 y ss; Partington, J. R.; “The composition of Water”, *Alembic Club Reprint* N° 3, 1928.

⁶⁹ En este experimento, un grano se consideró como el volumen que ocupa un grano (0.06g) de agua.

⁷⁰ La chispa eléctrica provocaba la reacción del oxígeno con el nitrógeno.

⁷¹ “Creo que debemos admitir que el aire desflogistizado sólo es, en realidad, nada más que agua desflogistizada o agua despojada de su flogisto o, en otras palabras, que el agua consiste en aire desflogistizado (oxígeno) unido al flogisto y que el aire inflamable es puro flogisto, como suponen el Dr. Priestley y el Sr. Kirwan u otra agua unida al flogisto, ya que de acuerdo con esta suposición, estas dos sustancias unidas forman el agua pura” *Philosophical Transactions*. Vol. 74, 1784, pp. 171 – 172.

Más adelante, reafirmó:

“According to this hypothesis, we must suppose, that water consist of inflammable air united to dephlogisticated air...”⁷²

En la primavera de 1783, Sir Charles Blagden, (1748 – 1820) — quien posteriormente sería Secretario de la Royal Society — viajó a París y en una conversación con Lavoisier le comentó que Cavendish había encontrado que el producto de la combustión del “aire inflamable” es agua y que estaba trabajando en ese tema. Lavoisier se dio cuenta de la gran importancia que tenía el descubrimiento de Cavendish para la consolidación de una teoría antiflogística y con qué facilidad podía responder a la pregunta ¿De dónde proviene el aire inflamable que se obtiene al reaccionar un ácido con un metal? De modo que resolvió repetir lo que estaba experimentando Cavendish, con sumo cuidado y en una escala lo suficientemente grande como para prevenir cualquier ambigüedad. Con la colaboración de Pierre Simon de la Place, (1749 – 1827), perfeccionó sus condiciones experimentales y el 24 de junio de 1783, ambos los hicieron público ante la presencia de Jean Baptiste Le Roi (1720 – 1800), Alexandre-Theophile Vandermonde (1735 – 1796) y Sir Charles Blagden. La cantidad de agua formada fue considerable lo que les permitió afirmar que el agua se forma a partir de

1 volumen de oxígeno

1,96 volúmenes de hidrógeno.

Si bien el experimento fue concluyente, Lavoisier no quedó satisfecho y para corroborar los valores de la composición del agua obtenidos por *síntesis*, realizó, conjuntamente con Jean Baptiste Meusnier de La Place (1754 – 1793), un experimento cuantitativo de *descomposición* del agua. Para ello, hicieron pasar una cantidad medida de vapor agua sobre un alambre de hierro al rojo enroscado en un tubo de porcelana. El vapor se descompuso por acción del calor y su oxígeno se combinó con el hierro al rojo. El hidrógeno se recogió en un tubo con agua. A partir del aumento de peso que sufrió el hierro al oxidarse, calcularon el volumen que ocuparía el oxígeno absorbido en condiciones ambientales y del volumen de hidrógeno recogido, establecieron una relación de volúmenes similar a la obtenida por síntesis.

Mientras que la memoria de Lavoisier fue publicada como presentada en 1783 con el título « *Dans lequel on a pour objet de prouver que l'eau n'est point une substance simple, un élément proprement dit, mais qu'elle est susceptible de décomposition et de recomposition* »⁷³, la publica-

⁷² “De acuerdo con esta hipótesis, debemos suponer que el agua consiste en aire inflamable unido a aire desflogisticado. *Ibidem*, p. 180.

⁷³ La publicación apareció en 1784 en la página 468 y ss. de las *Mémoires de l'Académie des sciences*, année 1781 (las publicaciones de la Academia llevaban varios años de atrasos). Pero el trabajo fue, indudablemente retocado, ya que en esa memoria Lavoisier dice: “*Ce fut le 24 juin 1783 que nous fîmes cette expérience, M. de Laplace et moi, en présence de MM. le Roi, de Vandermonde, de plusieurs autres académiciens, et de M. Blagden, aujourd'hui secrétaire de la Société royale de Londres...*” siendo que Bladgen asumió la Secretaría de la Royal Society en mayo de 1784. El 20 de enero de 1786, Blagden, en una carta publicada en los *Chemische Annalen* de Lorenz Crell, (Vol. I. p. 58) acusó severamente al gran químico francés de haber querido plagiar el descubrimiento de Cavendish, acusación a la cual Lavoisier nunca respondió.

ción de la memoria de Cavendish se demoró hasta el 15 de enero de 1784. Esto hizo que algunos autores franceses le adjudicasen a Lavoisier haber descubierto la composición del agua.

Es fácil darse cuenta de cómo estos experimentos le permitieron a Lavoisier obviar todas las objeciones a su teoría de la oxidación y combustión. Él afirmó que cuando el cinc o el hierro son atacados por el ácido sulfúrico diluido el hidrógeno se forma “por la descomposición del agua y el oxígeno del agua se une al cinc o al hierro convirtiéndose en un óxido, mientras que el hidrógeno se escapa en estado gaseoso”⁷⁴. Cuando se calienta óxido de hierro en contacto con hidrógeno, este gas se combina con el oxígeno presente en la cal formando agua y dejando libre al metal.

De este modo, el descubrimiento de la composición del agua le dio a la teoría de Lavoisier un mayor carácter explicativo y predictivo que la teoría de Stahl.

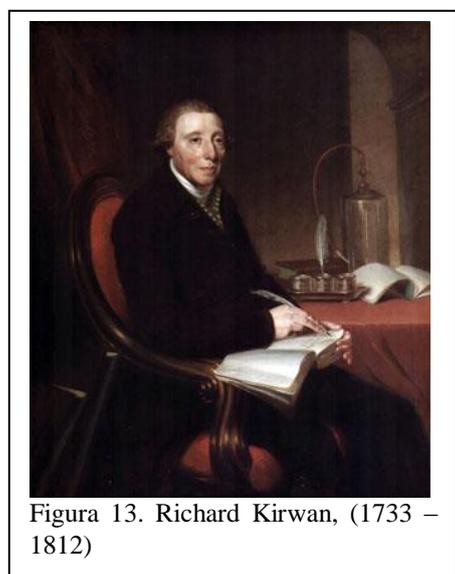


Figura 13. Richard Kirwan, (1733 – 1812)

§ 10. Kirwan y la resistencia a abandonar la teoría del flogisto

Con posterioridad al descubrimiento del oxígeno, Richard Kirwan esbozó la hipótesis de que cuando se quema un combustible, o se lo transforma en ácido, este se combina con “aire fijo” (dióxido de carbono) y su flogisto se une al “aire vital” (oxígeno) o a otras sustancias. “Pero, aún el aire vital más puro contiene agua, la que es absorbida por la cal o por el ácido, y esto explica el aumento de peso”.⁷⁵

Kirwan gozaba de una excelente reputación, en parte por sus trabajos sobre Mineralogía⁷⁶ y en parte por sus trabajos sobre la composición de las sales. En 1787, intentó refutar la teoría antiflogística y con tal fin publicó un trabajo al que tituló “*An Essay on Phlogiston and the Composition of Acids*”. En este libro, mantuvo la opinión de que el flogisto es la misma entidad que el llamado “aire inflamable” y encaró la tarea de probar que cada sustancia combustible y cada metal contienen hidrógeno como constituyente y que este hidrógeno se libera en todos los casos de combustión y calcinación. Por otro lado, intentó demostrar que en la reducción de una cal a metal se produce la absorción de hidrógeno.

Su libro está dividido en trece secciones. En la primera estableció las densidades de los gases de acuerdo con los mejores datos que entonces existían. La segunda sección está dedicada a la composición de los ácidos y a la síntesis y descomposición del agua. La sección tercera se ocupa del ácido sulfúrico, la cuarta del ácido nítrico, la quinta del “ácido muriático” (clorhídrico), la sexta del agua

⁷⁴ En realidad el hidrógeno proviene del ácido y en la solución no hay óxido del metal.

⁷⁵ Kirwan, R.; (1787): *Essay on Phlogiston and the Constitution of Acids*, p. 25.

⁷⁶ Su tratado *Elements of Mineralogy* (1784) fue el resultado de 18 años de investigaciones sobre afinidad química. Esta obra, en 2 volúmenes fue objeto de varias ediciones hasta 1810.

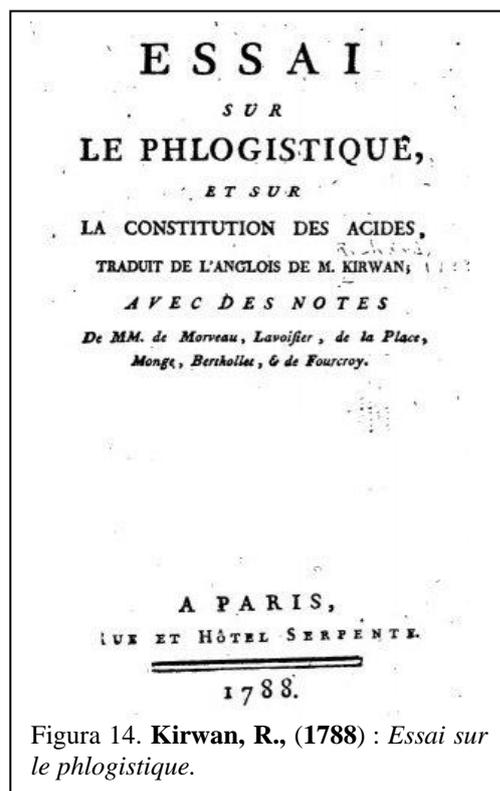
regia⁷⁷, la séptima del ácido fosfórico, la octava del ácido oxálico, la novena de la calcinación de metales, la reducción de las cales y la formación del “aire fijo” (CO₂), la décima de la disolución de los metales, la undécima de la precipitación de los metales por acción de sales de otros metales, la duodécima de las propiedades del hierro y el acero, mientras que la décimo tercera engloba todos los argumentos a modo de conclusión.

En esta obra, Kirwan admitió la hipótesis de Lavoisier según la cual durante la combustión y la calcinación el oxígeno se une al combustible y al metal. También admitió que el agua es un compuesto formado por oxígeno e hidrógeno, pero usó estas admisiones a su favor para identificar al hidrógeno con el flogisto y tratar de demostrar la existencia de hidrógeno en todos los cuerpos combustibles. En este aspecto, Kirwan estaba usando buena parte de la argumentación expuesta por Tobern Bergmann y que, a esa época ya era apoyada por la mayoría de los químicos partidarios de la teoría de Stahl.

§ 11. El triunfo de la revolución

En 1788, el libro de Kirwan fue traducido al francés por Marie-Anne Pierette Paulze (1758 – 1836), la esposa de Lavoisier⁷⁸. Un grupo de químicos franceses se hizo cargo de la refutación de los argumentos de Kirwan para mostrar la superioridad de la teoría de Lavoisier sobre la teoría del flogisto. La Introducción y las secciones segunda, tercera y undécima fueron examinadas y refutadas por el propio Lavoisier. Las secciones cuarta, quinta y sexta fueron analizadas y rebatidas por Claude Louis Berthollet (1748 - 1822), de Morveau se ocupó de contrarrestar los argumentos de las secciones séptima y décimo tercera, de Antoine François, Conde de Fourcroy (1755 - 1809) contestó uno por uno los argumentos de las secciones octava, novena y décima mientras que la sección decimo-segunda fue criticada por Gaspard Monge (1746 – 1818). Las refutaciones fueron realizadas con tacto y elegancia pero fueron tan contundentes y completas que produjeron el efecto deseado. Richard Kirwan renunció a sus opiniones, abandonando la teoría del flogisto y aceptando la doctrina antiflogística.

De este modo, la teoría de Lavoisier fue ganando adeptos y a partir de 1790, la mayoría de los químicos británicos se habían “convertido” al nuevo paradigma. Como excepción, quedaron ad-



⁷⁷ El agua regia (del latín *aqua regia* = agua real) es una solución altamente corrosiva formada por ácido nítrico y ácido clorhídrico, generalmente en proporción de volúmenes 1 a 3.

⁷⁸ *Essai sur le phlogistique, et sur la constitution des acides. Traduit de l'Anglais de M. Kirwan. Avec des notes de M.M. de Morveau, Lavoisier, de la Place, Monge, Berthollet & de Fourcroy.* Paris. 1788.

hiriendo al viejo paradigma William Austin (1754 – 1793), George Pearson (1751 – 1828) y Joseph Priestley. Este último, debió afrontar la intolerancia y el fanatismo, por lo cual su casa fue arrasada. Si bien era “Fellow” de la Royal Society, tenía demasiados enemigos dentro de esa sociedad como para que sus opiniones fueran acogidas con simpatía. En 1794, la intolerancia de sus colegas a sus opiniones liberales, lo obligaron a abandonar Birmingham y radicarse en los Estados Unidos.

LA OBRA DE LA SRA. FULHAME

§ 12. “An Essay on Combustion ...”

Poco se conoce de la vida de la Sra. Fulhame y de los antecedentes de su interés por la Química, pero, por suerte, se conserva el libro que escribió en 1794, “*An Essay on Combustion, with a view to a New Art of Dying and Painting wherein the Phlogistic and Antiphlogistic Hypotheses are Proved Erroneous*”.

Nacida, probablemente, en Escocia y esposa de Thomas Fulhame, un reconocido médico londinense, la autora explica, en el prefacio, que le intrigaba desde mucho tiempo "la posibilidad de fabricar telas de oro, plata y otros metales mediante procesos químicos". Que al principio imaginaba que con un par de experimentos resolvería el problema, pero la experiencia la iba a convencer que “era necesario un gran número de experimentos antes de arribar a un nivel tolerable de perfección”.

Su propósito inicial era encontrar aplicaciones prácticas para sus experimentos y, en función de ello les mostró a sus amistades y conocidos pequeños trozos de seda sobre los que había precipitado oro. Recogió diversas opiniones, algunas de las cuales le observaron que el oro no tenía el brillo adecuado.

En octubre de 1793, un “célebre filósofo”⁷⁹, vio sus muestras y le hizo notar que sus resultados podían arrojar algo de luz sobre las teorías de la combustión y de la reducción de metales de soluciones acuosas de sus sales. Ese “*illustrious friend of science*” le ofreció patrocinar su trabajo ante la *Royal Society*, trabajo que demostraba experimentalmente las incorrecciones de la teoría del flogisto pero que también, mostraba algunos errores de la teoría antiflogística, que acababa de emerger triunfante en lo que se llamó “la revolución química”. El hecho de que la autora fuera mujer y que ponía en duda la teoría de la combustión de Lavoisier que, a esa época era ya “ciencia normal” confluieron para que el trabajo fuera rechazado⁸⁰. Inicialmente, la Sra. Fulhame le restó importancia al rechazo, afirmando en el prefacio que “diferentes incidentes me disuadieron de esta forma de publicación (como una memoria de la Royal Society) y me indujeron a adoptar la presente”. Pero poste-

⁷⁹ Todos los indicios hacen suponer que fue Joseph Priestley.

⁸⁰ Si el patrocinante fue Joseph Priestley, quien por sus ideas liberales y su apoyo a la Revolución Francesa, era odiado por buena parte de los Fellows de la Royal Society, esto puede haber influido también en el rechazo al trabajo de Elizabeth Fulhame.

riormente se quejó amargamente por el rechazo de su trabajo. La queja y el resentimiento son bastante extensos. Para tener una idea basta leer uno de sus párrafos:

“But censure is perhaps inevitable; for some are so ignorant, that they grow sullen and silent, and are chilled with horror at the sight of any thing, that bears the semblance of learning, in whatever shape it may appear; and should the *spectre* appear in the shape of *woman*, the pangs, which they suffer, are truly dismal.

There are others, who suffer the same torture in a still higher degree; but by virtue of an *old inspiring tripod* on which ignorance, servility or chance, has placed them, assume a dictatorship in science, and fancying their rights and prerogatives invaded, swell with rage, and are suddenly seized with a violent and irresistible desire of revenge, manifesting itself by innuendos, nods, whispers, sneers, grins, grimace, satanic smiles, and witticisms uttered sometimes in the acute and sometimes in the nasal obtuse twang, with an affected hauteur, and contempt of the *spectre*; shrugs and a variety of other contortions, attending.”⁸¹

El prefacio concluye con comentarios sobre el estatus de una teoría científica y el valor de la opinión de grandes hombres que difícilmente pueden ser más modernos:

“Finding, the experiments could not be explained on any theory hitherto advanced, I was led to form an opinion different from that of M. Lavoisier, and other great names. Persuaded that we are not to be deterred from the investigation of truth by any authority however great, and that every opinion must stand or fall by its own merits, I venture with dissidence to offer mine to the world, willing to relinquish it, as soon as a more rational appears.”⁸²

Desgraciadamente, Lavoisier nunca supo de las ideas de la Sra. Fulhame: murió guillotinado el 8 de mayo de 1794, seis meses antes que se publicara el libro.

En la Introducción, la Sra. Fulhame menciona que, si bien el fenómeno de la combustión era conocido desde las épocas más remotas, hasta mediados del siglo XVII no hubo un intento racional de explicarlo. Haciendo un breve resumen de las ideas de Beccher y de Stahl, puntualiza que las principales objeciones a esa teoría radican en la imposibilidad de demostrar la existencia del flogisto y en la incongruencia del aumento de peso al liberarse flogisto durante la calcinación de metales.

⁸¹ “Pero la censura es, quizás, inevitable, para algunos que son tan ignorantes que crecen hoscos y silenciosos y se estremecen con horror al percibir cualquier cosa que tenga la apariencia de conocimiento y en cualquier forma en que pueda aparecer; y si el espectro apareciera en forma de *mujer* las punzadas que sufren son verdaderamente deprimentes.

Hay otros que sufren la misma tortura pero en mayor grado, pero debido a un antiguo trípode que los inspira, fundado en la ignorancia, el servilismo y el azar asumen, en ciencia, una dictadura e imaginando que han invadido sus derechos y prerrogativas se hinchan con furia y se apodera de ellos un repentino, violento e irresistible deseo de venganza que se manifiesta mediante insinuaciones, cabeceos, susurros, desdén, burlas, muecas, sonrisas satánicas, agudezas, proferidas con sonidos nasales, agudos y, a veces, gangosos, con afectada altivez y desprecio hacia el *espectro*, encogiéndose de hombros y acompañando estos gestos con una variedad de contorsiones. (*Preface*; xii – xii).

⁸² Descubrir que los resultados de los experimentos no podían explicarse mediante ninguna teoría avanzada me llevó a formar una opinión diferente de la del Sr. Lavoisier y otros grandes nombres. Persuadida que no debemos ser disuadidas por ninguna autoridad por más grande que sea, de investigar la verdad y que toda opinión debe permanecer en pie o caer por sus propios méritos, aventuro a ofrecerle al mundo la mía, en disidencia, dispuesta a abandonarla ni bien aparezca una más racional”.

Al describir la teoría de Lavoisier, la resumió afirmando que para este científico, un cuerpo combustible no es otra cosa que un cuerpo que tiene la propiedad de descomponer el “aire vital” y tomar su base con calórico y luz, es decir, el oxígeno que está unido a ellos y que un cuerpo deja de ser combustible cuando su afinidad por el oxígeno es satisfecha o cuando está saturado del mismo. Pero que ese cuerpo se torna nuevamente combustible cuando su oxígeno es sacado por otro cuerpo que tiene mayor afinidad por ese principio. Cuando esta descomposición del aire vital es rápida, casi instantánea, aparece una llama, calor y luz. Cuando la descomposición es muy lenta, el calor y la luz son difícilmente perceptibles. De este modo, todo el fenómeno de la oxigenación, que Stahl adjudicaba a la liberación de flogisto, Lavoisier lo adjudica a la unión del principio oxígeno con los cuerpos combustibles. Por otra parte, todos los fenómenos de reducción que Stahl atribuyó a la combinación del flogisto con cuerpos calcinados, Lavoisier lo atribuyó a la separación del oxígeno de dichos cuerpos. En resumen, mientras que para Stahl la combustión es la transición de flogisto de un cuerpo a otro, para Lavoisier es la transición de oxígeno de un cuerpo a otro. Mientras que Stahl supuso que el calor y la luz que acompañan a la combustión proceden del cuerpo que se está quemando, Lavoisier supuso que proceden, casi por completo, del aire vital.

La autora hizo notar que la opinión de Lavoisier estaba lejos de ser establecida, debido a que el Dr. Adair Crawford⁸³ (1748 – 1795) demostró que el aire inflamable contiene una mayor cantidad de calor que la que contiene el aire vital, por lo que sostuvo que el calor que se libera en la combustión proviene del combustible y no del oxígeno. Ella se basó en los datos de capacidades caloríficas específicas relativas al agua de la tabla de Crawford, según la cual la del aire inflamable es 21,4000 y la del oxígeno es 4,7490⁸⁴. Estos datos son bastante erróneos. La capacidad calorífica específica del hidrógeno es unas 3,42 veces mayor que la del agua y unas 15,5 veces mayor que la del oxígeno. Además, estas relaciones no tienen mucho que ver con el calor de combustión. Lo que sí es correcto es que el calor de combustión proviene, mayoritariamente, del combustible.

Luego analizó la opinión de Kirwan según la cual cuando se calcinan los cuerpos combustibles, o se los transforma en ácidos, se combinan en mayor parte con “aire fijo” (CO₂), cuyo producto sería responsable del carácter ácido y su flogisto se combina con aire vital formando agua, la que es absorbida por la cal, lo que explicaría el aumento de peso que acompaña a la calcinación. A su vez, para adecuar sus argumentos a los datos disponibles Kirwan propuso que hay tres tipos de calcinaciones diferentes.⁸⁵

La Sra. Fulhame también afirmó que, si bien la hipótesis de Kirwan parece adecuarse al resultado experimental del aumento de peso, él no había probado que el aire inflamable existe en una forma concreta en todos los cuerpos combustibles, tampoco había demostrado cual es la composición de ese “aire fijo”, ni había probado que el aire fijo es el “principio acidificante”. Analizando la crítica que Fourcroy le hizo a Kirwan⁸⁶ según la cual si Kirwan admitía tres clases de calcinación debería admitir también tres clases de reducción y que tal complejidad es “repugnante a la simplici-

⁸³ **Crawford, A.; (1788):** *Experiments and Observations on Animal Heat and the Inflammation of Combustible Bodies*. 2nd Edition. London.

⁸⁴ *Ibidem*, p. 489.

⁸⁵ **Kirwan, R.; (1789):** *Essay on Phlogiston and the Constitution of Acids* (New edition) p. 38 – 166.

⁸⁶ *Essai sur le phlogistique et sur la constitution des acides*, (p. 236 y ss.).

dad de la Naturaleza”, ella hizo notar que la teoría antiflogística de la calcinación y de la reducción “no es menos compleja, errónea y repugnante a la simplicidad de la Naturaleza: ya que si consideramos las diversas fuentes de las que deriva el oxígeno cuando oxigena a los cuerpos y la larga lista de reductores metálicos que ellos suponen, debe admitirse que, si la recomendación es la simplicidad, sus hipótesis pierden tal ventaja. Así, de acuerdo con el Sr. Lavoisier, el oxígeno que oxigena a los cuerpos combustibles a veces deriva del aire vital, otras del aire atmosférico, a veces de los ácidos, a veces del agua, otras de óxidos metálicos, etc. Por otro lado, el catálogo de sustancias que reducen a los cuerpos a sus estados combustibles no es menos numeroso”⁸⁷.

En la misma crítica, De Fourcroy, afirmó que el calórico separa al oxígeno de los cuerpos, un metal lo toma de otro, el hidrógeno toma el oxígeno de la mayoría de los metales y el carbón quizás de todos. A esta lista, él le agregó fósforo, azufre y compuestos de estos elementos con hidrógeno, también la luz y el fluido eléctrico son capaces de tomar oxígeno de los cuerpos. Al respecto, la Sra. Fulhame efectuó la siguiente afirmación que sería uno de los objetivos principales que se ella se propuso.

“But I shall endeavour to show, that the hydrogen of water is the only substance, that restores oxygenated bodies to their combustible state; and that water is the only source of the oxygen, which oxygenates combustible bodies.”⁸⁸

Luego analizó las afirmaciones de Lavoisier:

« Il y a de même absorption totale de l'air vital, ou plutôt de l'oxigène qui forme sa base, dans la combustion du phosphore, & le poids de l'acide phosphorique qu'on obtient, se trouve rigoureusement égal au poids du phosphore, plus à celui de l'air vital employé dans la combustion. Le même rapport des poids s'observe dans la combustion du gaz inflammable & de l'air vital, dans celle du charbon, &c. »⁸⁹

E hizo el siguiente análisis de la idea de Lavoisier acerca de la calcinación:

« Nous ne dirons donc pas que l'air vital se combine avec les métaux, pour former les chaux métalliques; cette manière de nous énoncer ne seroit pas suffisamment exacte; mais nous dirons que lorsqu'un métal est élevé à un certain degré de température, lorsque ses molécules ont été écartées jusqu'à un certain point les unes des autres par la chaleur, & que leur attraction a été suffisamment diminuée, il devient susceptible de décomposer l'air vital, d'enlever sa base, c'est-à-dire, l'oxigène, au calorique, & qu'alors ce dernier devient libre. Cette explication de ce qui se passe dans la calcination n'est point une hypothèse; c'est le résultat des faits. Il y a plus de douze ans que les preuves en ont été mises, par l'un de nous, sous les yeux de l'académie, & qu'elles ont été vérifiées par une commission nombreuse.

⁸⁷ “*An Essay on Combustion ...*” pp. 7 – 8.

⁸⁸ “Pero me empeñaré en mostrar que el hidrógeno del agua es la única sustancia que restaura los cuerpos oxigenados a su estado combustible y que el agua es la única fuente de oxígeno que oxigena a los cuerpos combustibles. *Ibidem.*, p. 8.

⁸⁹ Hay una total absorción del aire vital o, más bien del oxígeno que forma su base, en la combustión del fósforo y el peso del ácido fosfórico que se obtiene se encuentra rigurosamente igual al peso del fósforo usado al del aire vital empleado. El mismo acuerdo de pesos se observa en la combustión del gas inflamable y del aire vital y en la combustión del carbón. *Essai sur le phlogistique et sur la constitution des acides*, p. 14.

Il sut constaté alors que lorsqu'on a opéroit la calcination des métaux; soit fous des cloches de verre, soit dans des vaisseaux fermés & dans des quantités connues d'air, il y avoit décomposition de l'air, & que le métal se trouvoit augmenté en poids d'une quantité rigoureusement la même que celle de l'air absorbé. Depuis, il a été reconnu que lorsqu'on opéroit dans de l'air vital très-pur, on pouvoit l'absorber en entier; que lorsqu'on opéroit dans des vaisseaux scellés hermétiquement, la calcination étoit limitée par la quantité de l'air contenu dans les vaisseaux; mais que le vaisseau lui-même n'augmentoît ni ne diminueoit de poids pendant l'opération ... Rien n'est supposé dans ces explications, tout est prouvé le poids & la mesure a la main »⁹⁰

De esta afirmación, ella concluyó que Lavoisier estaba equivocado al considerar que la sustancia oxígeno — a la que él llamaba, “gaz oxígeno” — era una *sustancia compuesta* formado por el “*principio oxígeno*”, luz y calórico. Además, explicó que, como Priestley y Kirwan habían demostrado⁹¹ que el oxígeno más seco que se puede obtener en un laboratorio contiene porcentajes importantes de agua, y que todo el material gaseoso, excepto el “calórico” y la luz, son absorbidos durante la combustión, debería necesariamente concluirse que el aumento de peso no sólo se debe al oxígeno absorbido sino también al agua contenida en el “aire vital”⁹².

Siguiendo este razonamiento, dijo la Sra. Fulhame, los óxidos deberían considerarse como compuestos de un cuerpo combustible unido al oxígeno y al agua.

Otra objeción que ella planteó a la teoría de Lavoisier es que él supuso que tanto la oxigenación como la reducción son efectuadas por afinidad simple. De este modo, de acuerdo con Lavoisier cuando el hierro reduce al cobre de su sulfato⁹³, lo único que el hierro hace “es separar el oxígeno del cobre debido a su superior atracción por ese principio”.

La autora finalizó la *Introducción* diciendo:

⁹⁰ Nosotros no afirmamos que el aire vital se combina con los metales para formar cales metálicas, porque esta manera de enunciarlo no sería suficientemente exacta, pero decimos que, cuando un metal se calienta a una determinada temperatura y cuando sus moléculas están separadas unas de otras por el calor, y que su atracción está suficientemente disminuida se torna susceptible de descomponer el aire vital del cual (el metal) captura su base, — es decir, el oxígeno, — y deja al calórico que ahora queda libre. Esta explicación de lo que pasa durante la calcinación no es una hipótesis, es el resultado de los hechos. Ya hace más de doce años que las pruebas han sido puestas por uno de nosotros ante los ojos de la Academia y que han sido verificadas por una comisión numerosa. Se ha, entonces, establecido que cuando se efectúa la calcinación de metales bajo un vaso de vidrio invertido, o en vasos cerrados conteniendo cantidades conocidas de aire, hay una descomposición del aire y el peso del metal se encuentra aumentado en una cantidad rigurosamente igual al peso del aire absorbido. Luego se ha reconocido que si se opera con aire vital muy puro (el metal) puede absorberlo enteramente y que si se opera en vasos sellados herméticamente, la calcinación estará limitada por la cantidad de aire, pero que los vasos no aumentan ni disminuyen su peso durante la operación ... No hay nada supuesto en estas explicaciones, todo está probado al peso y a la medida.” *Essai sur le phlogistique et sur la constitution des acides*, p. 14–16.

⁹¹ *Phil. Trans.* Vol. 78., p. 315.

⁹² Debemos recordar que, en la concepción de Lavoisier, el “aire vital” es el oxígeno gaseoso. Esta sustancia contiene un “principio oxígeno” (*príncipe oxigene*), calórico y luz, fuertemente unidos.

⁹³ En términos modernos $\text{Fe (s)} + \text{CuSO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu (s)} + \text{FeSO}_4(\text{aq})$.

“From this view of combustion, grounded on the most accurate experiments in chymistry, it is manifest, that the antiphlogistic hypothesis does not account fully for the increase of weight, which bodies acquire during combustion; and consequently, that it cannot be admitted as a just theory.”⁹⁴

§ 13. La reducción de metales por el hidrógeno gaseoso

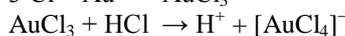
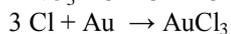
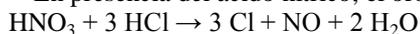
A pesar de no disponer de hidrógeno de altísima pureza, LA Sra. Fulhame se las ingenió para efectuar con ese gas un conjunto de experimentos de reducción cuyos resultados se pueden juzgar, hoy en día, aceptables. Muchos de los experimentos que realizó consistieron en la reducción de metales sobre seda. Para ello utilizó trozos de seda coloreada y trozos de seda blanca. Pero en su trabajo sólo describió los experimentos sobre seda blanca ya que exhibían los resultados con más detalle.

El primer ensayo que describió la Sra. Fulhame, trata de la reducción de una sal de oro por el hidrógeno gaseoso. Para ello preparó una solución de oro, disolviendo una pequeña cantidad de ese metal en agua regia⁹⁵. A esa solución le agregó éter sulfúrico para que la sal de oro pasase a este medio (que es inmiscible con el agua). Luego separó la solución etérea de la acuosa por decantación. En la solución etérea introdujo un trozo de seda dejando que la tela se empape bien. Extrajo la tela dejando que el éter se evapore al aire. Una vez seca, suspendió la seda de la parte superior de un cilindro de vidrio alto cuidando que no toque las paredes y colocó el cilindro en un recipiente que contenía ácido sulfúrico diluido y limaduras de hierro. De esta manera, la seda, que no tocaba la solución ácida, quedaba expuesta a una corriente de hidrógeno gaseoso. Al cabo de un tiempo, la seda fue adquiriendo un color púrpura⁹⁶ y tiempo después sobre la tela se formó una laminilla irregular de oro. La Sra. Fulhame dejó la tela en el dispositivo durante cuatro meses, agregando periódicamente ácido sulfúrico diluido y limaduras de hierro para que se siguiese generando hidrógeno, pero no observó ningún cambio importante, excepto, que el color púrpura se había hecho más intenso. Al retirar la tela y exponerla a la luz solar observó que se habían depositado otras pequeñísimas laminas de oro pero que no eran tan brillantes como la que se formó al principio. El oro así reducido quedó firmemente adherido a la seda.

Para determinar si una solución de sales de oro en agua se adaptaba mejor al objetivo de su experimento, evaporó a sequedad una solución de oro en agua regia⁹⁷. Luego disolvió la sal en agua destilada. Sumergió un trozo de seda en esta solución acuosa, la retiró y dejó que se seque al aire. Una vez seca, la suspendió en el cilindro de vidrio, — como en el ensayo anterior — y expuso la tela a la acción de la corriente de hidrógeno. Al cabo de un tiempo la seda se tornó de color púrpura y se de-

⁹⁴ De esta opinión sobre la combustión, basada sobre los experimentos más precisos en Química, es manifiesto que la hipótesis antiflogística no da perfecta cuenta del aumento de peso que los cuerpos adquieren durante la combustión y, consecuentemente, no puede admitirse como una teoría exacta.

⁹⁵ En presencia del ácido nítrico, el oro se oxida: El proceso puede esquematizarse:



⁹⁶ El color púrpura se debe a la formación de una dispersión coloidal de oro.

⁹⁷ El residuo que queda luego de la evaporación son cristales amarillos deliquescentes de ácido cloroáurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), conocido comúnmente como “cloruro áurico”.

positaron cinco o seis partículas de oro del tamaño de una cabeza de alfiler. Dejó actuar el hidrógeno durante unos dos meses y, al examinar la tela a luz del sol, observó que toda la seda estaba salpicada por minúsculas partículas de oro.

Luego de repetir varias veces ambos experimentos, llegó a la conclusión que con la solución de sales de oro en agua, la reducción daba mejor resultado.

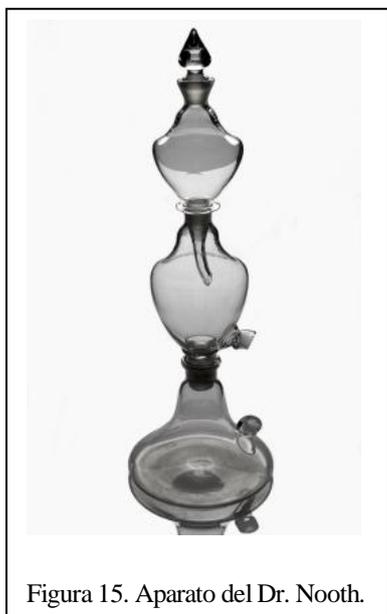


Figura 15. Aparato del Dr. Nooth.

Después de reducir oro con hidrógeno gaseoso, Fulhame ensayó la reducción de sales de plata mediante una corriente de hidrógeno gaseoso. Para ello hizo reaccionar un poco de plata pura con ácido nítrico diluido. Una vez obtenida una solución, evaporó parte del agua por calentamiento suave y dejó el resto en la oscuridad para que cristalice el nitrato de plata. Una vez que la sal hubo cristalizado, filtró y disolvió los cristales en agua destilada de modo de tener una solución acuosa diluida de nitrato de plata exenta de ácido. En ella sumergió un trozo de seda y, una vez que se hubo empapado, lo escurrió y lo secó rápidamente al calor del fuego, para que mantenga el color blanco. La pieza de seda la colocó en la parte media de un aparato del Dr. Nooth⁹⁸

En el frasco inferior del dispositivo, Fulhame colocó una solución diluida de ácido sulfúrico y limaduras de hierro. De este modo la seda fue expuesta a la acción del hidrógeno que escapaba por la boca abierta del frasco superior. El aparato lo colocó en una habitación oscura, para prevenir la acción de la luz. Al cabo de algún tiempo la tela tomó una coloración marrón que se fue haciendo cada vez más intensa hasta volverse de color negro.⁹⁹ Luego comenzaron a formarse diminutos cristales de plata que aumentaron en tamaño, número y brillo. La tela estuvo así expuesta durante cuatro meses. Al sacarla, tenía su superficie gris metálica con algunas manchas de color marrón.

Tratando de mejorar el resultado y obtener un depósito de plata de mejor aspecto, repitió el ensayo pero humedeciendo la tela con agua. En este caso, las partículas de plata reducidas fueron más grandes, con mejor aspecto metálico y se adherían mejor a la tela.

En una solución de acetato de plomo en agua destilada, colocó una pieza de seda. Una vez empapada, la retiró y la dejó secar al aire. Repitió el experimento en la máquina del Dr. Nooth exponiendo, durante tres meses, la tela húmeda a la acción del hidrogeno. La apariencia final fue muy

⁹⁸ Dispositivo inventado en 1774 por John Mervyn Nooth (1737-1828) por sugerencia de Priestley. Constituido por tres frascos superpuestos, el del medio con una abertura lateral, inicialmente estaba destinado a la producción de dióxido de carbono, ya que se colocaba unos trozos de mármol en la parte inferior y por la parte superior se dejaba caer una solución de ácido clorhídrico. El dióxido de carbono se hacía salir por la salida lateral del frasco del medio haciéndolo burbujear en algún recipiente mediante un tubo acodado. Fue muy popular en esa época y las familias lo utilizaban para beber agua carbonatada.

⁹⁹ Se estaba depositando plata coloidal.

similar a la del experimento anterior, excepto que la tela no estaba tan oscura y el plomo depositado parecía plata.

Durante mucho tiempo la autora buscó la causa que provocaba el depósito de partículas brillantes de metal sobre la tela, sabiendo que al encontrarla habría dado un paso adelante para descifrar el mecanismo de eses proceso. Al respecto escribió:

“At length, I found it depended on the presence of moisture; and that the spangles of reduced metal were owing to small drops of water carry up by the elastic fluid, and deposited on the silk.”¹⁰⁰

En efecto, cuando hacía burbujear hidrógeno sobre un trozo de seda embebida en una solución acuosa de cloruro áurico y secada, al cabo de media hora no se notaba ningún cambio. Pero si humedecía constantemente la tela con agua destilada, al cabo de unos instantes, el burbujeo de hidrógeno hacía que la seda mostrase signos de reducción: su color se tornaba verdoso y en muy poco tiempo comenzaba a formarse una película de oro sobre la superficie que enfrentaba a la corriente gaseosa.

Para asegurarse que el efecto de la reducción era independiente del ácido con el cual disolvía el metal, precipitó plata de una solución de nitrato de plata como cloruro de plata, filtró el precipitado y lo lavó varias veces con agua destilada. Luego lo disolvió con amoníaco acuoso¹⁰¹ y sumergió un trozo de seda en la solución. Secó la tela al aire y luego la expuso a una corriente de hidrógeno, pero no observó signos de reducción. En cambio al repetir el experimento manteniendo húmeda a la tela, a los pocos segundos se hizo evidente la formación de plata sobre su superficie.

Repitió este último experimento con “mineral de platina”¹⁰² disuelto en agua regia¹⁰³ obteniendo resultados similares: cuando exponía la tela seca a la acción del hidrógeno no visualizaba ninguna reducción, pero si la tela estaba húmeda se depositaba metal sobre la misma. Empleando trozos de seda húmedos embebidos en soluciones de cloruro de mercurio (II)¹⁰⁴, sulfato de cobre (II), acetato de plomo, cloruro de estaño (II), cloruro de arsénico (III), nitrato de bismuto (III), tartrato de anti-

¹⁰⁰ “Con el tiempo encontré que depende de la presencia de humedad, y que la formación de pequeñas lentejuelas de metal reducido se debe a pequeñas gotas de agua transportadas por el fluido y depositadas sobre la seda. *An Essay on Combustion ...*”, p. 19.

¹⁰¹ Las reacciones se pueden representar: $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$. El cloruro de plata es muy poco soluble en agua, pero en presencia de amoníaco, los iones Ag^+ de esta sal forman un complejo soluble; $\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

¹⁰² El “mineral de platina” (platina ore) era un concentrado que se importaba desde Rusia y que de acuerdo con los análisis que años después haría Berzelius contenía, según las distintas minas de los Urales: 76 – 86% de platino, 10 – 12% de hierro, 3 – 4% de cobre, 3 – 4% de iridio y porcentajes menores de paladio, rodio, oro y “osmiridium”, una aleación de osmio con iridio, platino, rodio y rutenio. (*Philosophical Magazine*, July 1829. p. 146).

¹⁰³ El platino del “mineral de platina” reacciona con el agua regia formando mayoritariamente el llamado “ácido cloroplatínico”, cuya fórmula se suele representar H_2PtCl_6 (aunque, en rigor, es una sal de oxonio cuya fórmula es $(\text{H}_3\text{O})_2\text{PtCl}_6$). De los demás componentes, el rutenio y el paladio reaccionan con el agua regia de la misma manera que el platino. En cambio, el rodio, el iridio y el osmio resisten bastante la acción del agua regia.

¹⁰⁴ La autora lo llama “oxygenated muriate of mercury”. En 1810, Sir Humprey Davy demostraría que ni el ácido muriático (clorhídrico) ni el oximuriático contienen oxígeno, (en realidad es cloro) lo que derrumbaría la teoría de Lavoisier de que todos los ácidos contienen oxígeno y pondría en evidencia el error de la Sra. Fulhame de considerar que el hidrógeno del agua se combina con el oxígeno unido al metal en la sal.

monio (III) y potasio, y cloruro de cinc, observó que la reducción de los respectivos metales se producía a los pocos minutos de exponer las telas a la acción del hidrógeno. En cambio, si luego de embeber los trozos de seda en las respectivas soluciones salinas, los secaba al aire, la corriente de hidrógeno no producía una reducción observable. Cuando usó una solución de sulfato de hierro (II), el hierro no se redujo sobre la tela húmeda, pero sí cuando luego de exponerla a la corriente de hidrógeno la sumergió en agua.

Mediante estos experimentos, ella encuentra que

“... these reductions of iron, and zinc, by hydrogen, are contrary to M. Lavoisier’s table of the affinities of the oxygenous principle ...”¹⁰⁵

El haber encontrado que la reducción ocurre más rápidamente cuando las telas impregnadas con compuestos de metales están humedecidas, llevó a la Sra. Fulhame a investigar si humedeciendo esas telas con otros líquidos obtendría un resultado similar. Para ello, disolvió un poco de oro en agua regia, evaporó a sequedad y disolvió el cloruro áurico remanente en alcohol. En esa solución alcohólica sumergió un trozo de seda que luego expuso, humedecida en alcohol, a una corriente de hidrógeno generado por la acción del ácido sulfúrico sobre limaduras de hierro. Su resultado fue una reducción muy pobre que al repetir el experimento casi no depositaba partículas de metal.

Repitió el experimento utilizando éter sulfúrico en vez de alcohol y observó que, salvo algunas manchas de color marrón, no se había depositado metal.

Ensayó la reducción con nitrato de plata fundido (para eliminar los vestigios de agua) y lo disolvió en alcohol. Sumergió un trozo de seda en esa solución. Manteniendo la tela humedecida con alcohol, la expuso a la acción de una corriente de hidrógeno gaseoso notando que al cabo de unos instantes la seda adquirió un color marrón, que gradualmente se tornó más intenso, pero que tardó bastante en depositar algunos cristales de plata.

Luego sumergió un trozo de seda en una solución de cloruro de mercurio (II), lo secó y lo expuso a la acción del hidrógeno durante 10 – 15 minutos manteniendo la tela humedecida con alcohol. No observó alteraciones, pero luego de un tiempo se depositaron algunas gotas pequeñas de mercurio. Un resultado similar encontró al repetir el ensayo con acetato de plomo.

La conclusión de estos ensayos fue:

¹⁰⁵ “*An Essay on Combustion ...*” p. 31. En su TABLEAU DES AFFINITÉS DU PRINCIPE OXYGINE AVEC LES DIFFÉRENTES SUBSTANCES AVEC LESQUELLES IL EST SUSCEPTIBLE DE S’UNIR, presentada ante la Academia el 20 de diciembre de 1783 bajo el título « *Mémoire sur l’affinité du principe oxygène avec les différentes substances auxquelles il est susceptible de s’unir* » Lavoisier coloca al cinc y al hierro por encima del « Principe inflammable aqueux » (hidrógeno). Esta tabla, que modificaba la tabla de afinidades que en 1718 había propuesto Étienne François Geoffroy (1672 – 1731) y la de Bergmann de 1775; es una lista de sustancias encabezadas por el “principe oxygene” y expresa que cada sustancia en ella desplaza a las que están debajo, de sus combinaciones con el oxígeno. De modo que, el cinc y el hierro desplazan al hidrógeno de su combinación con el oxígeno. Dado que en esa época se aceptaba la concepción de Lavoisier de que todos los ácidos contienen oxígeno, la conclusión sería que el hidrógeno (puro) no puede desplazar al cinc o al hierro de sus sulfatos u otras sales (que se suponían oxigenadas).

“When we compare these experiments with those in which water was used, to wet the silk, ‘tis evident, that alcohol, and ether, do not promote the reduction of metals, as water does; and that the few films, which appear, when the silk is kept wet with ether or alcohol, depend entirely on water collected from the gas, or deposited by them on the silk during their evaporation.”¹⁰⁶

Al cuestionarse si los efectos de la reducción podrían deberse a la fuente del hidrógeno gaseoso, Fulhame demostró la meticulosidad de sus experimentos. Para ello repitió los experimentos con soluciones de oro, plata, mercurio y plomo, pero en vez de producir hidrógeno mediante una solución acuosa de ácido sulfúrico y limaduras de hierro, lo obtuvo a partir de ácido clorhídrico y limaduras de hierro. De sus resultados encontró que, salvo en el caso del plomo, con el hidrógeno a partir de clorhídrico y limaduras de hierro, los colores eran algo más brillantes¹⁰⁷. Al agregar unas gotas de agua a la tela empapada con solución de oro, se formó casi inmediatamente una película de oro que persistió después que el agua se evaporó.

En el caso de la reducción de la plata, al agregar agua se formó cloruro de plata¹⁰⁸ sobre las fibras de la tela. Al exponer la tela a la luz solar la plata se redujo, en parte formado cristales y en parte como dispersión coloidal¹⁰⁹. Esto le sirvió como experiencia al afirmar:

“Hence it appears, that hydrogen gas should not be prepared with an acid, which forms an insoluble compound with the metal to be reduced.”¹¹⁰

De los experimentos realizados con hidrógeno gaseoso sobre distintas sales de metales embebidas en telas de seda, concluye:

The experiments related in this chapter indicate the following conclusions.

1. Hydrogen is capable of reducing the metals in the ordinary temperature of the atmosphere.
2. Water promotes, and accelerates, these reductions, in a very remarkable manner.
3. Ether and alcohol, do not promote these reductions, without the aid of water.
4. A variety of colour accompanies these reductions, similar to what appears, during the calcination of metals by heat and air; and depends on the on the same cause: viz, the quantity of oxygen combined with the metal.

¹⁰⁶ Cuando comparamos estos experimentos con aquellos en los que, para humedecer la tela, se usó agua, es evidente que el alcohol y el éter no promueven la reducción de los metales como lo hace el agua y que las pequeñas películas que aparecen cuando la tela es humedecida con éter o alcohol dependen completamente del agua arrastrada por el gas o depositadas por ellos sobre la tela durante la evaporación” (página 35).

¹⁰⁷ Probablemente, el hidrógeno generado a partir de clorhídrico arrastraba mayor proporción de vapor de agua que el generado por el ácido sulfúrico.

¹⁰⁸ Debido a la formación del cloruro de plata; $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$ (precipitado blanco).

¹⁰⁹ La reducción de la plata metálica por acción de la luz, experimentada en varias partes del libro, bien puede considerarse como el primer antecedente de la fotografía.

¹¹⁰ Por consiguiente, resulta que el hidrógeno gaseoso no debe prepararse con un ácido que forme un compuesto insoluble con el metal a reducir. (Página 36).

These colours have not been observed hitherto; nor indeed could they: as the metals were reduced in close vessels, and in high degree of heat.

5. These reductions often disappear.

This is commonly owing to an imperfect, and partial reduction of the metal: for the acid, and water, remaining in that part of the metallic solution, not reduced, recalines these delicate films: sometimes the disappearance of the metallic lustre depends of the nature of the metal itself: thus arsenic, lead, silver, &c. suffer some degree of calcination by water and atmospheric air.

Messrs. Bergman and Keir relate instances, in which silver after being precipitated in its metallic state, was recalined, and disappeared.¹¹¹

A raíz de estos experimentos, Fulhame comienza a imaginar un mecanismo de reacción común a todas las reducciones con hidrógeno que había ensayado. Su razonamiento lo expresó:

I first imagined, that water promoted these reduction by minutely dividing the particles of the metallic salt, and by condensing the gas, and bringing its hydrogen, and the metallic oxid, within the sphere of attraction; the hydrogen either uniting to the metallic earth and reducing it, as the Phlogistians suppose; or uniting with, and separating the oxygen of the metal, and thus restoring it to the metallic form, as the Antiphlogistians maintain.

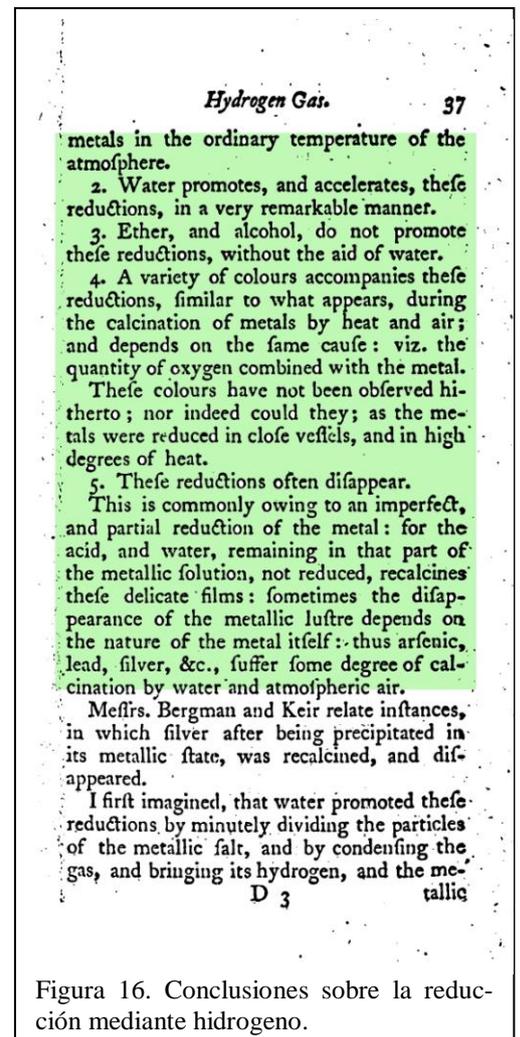


Figura 16. Conclusiones sobre la reducción mediante hidrógeno.

But it is evident from the experiment related, that water does not promote these reductions solely, by minutely dividing the particles of the metallic salt: for were this the case; ether and alcohol, should

¹¹¹ Los experimentos relatados en este capítulo indican las siguientes conclusiones:

1. El hidrógeno es capaz de reducir a los metales a la temperatura ambiente.
 2. El agua promueve y acelera esas reducciones de una manera muy notoria.
 3. Sin la ayuda del agua, el éter y el alcohol no promueven esas reducciones.
 4. Una variedad de colores, similar a la que aparece durante la calcinación de los metales mediante aire y calor, acompaña a esas reducciones y dependen de la misma causa, a saber, de la cantidad de oxígeno combinada con el metal.
- Hasta ahora, esos colores no se han observado, y ciertamente no podrían observarse, ya que la reducción de los metales se hace en recipientes cerrados con un alto grado de calor.
5. A menudo, esas reducciones desaparecen.

Esto se debe, comúnmente, a una imperfecta y parcial reducción del metal, ya que el ácido y el agua que quedan en esa parte de la solución metálica, recalina (oxida) esas delicadas laminillas: a veces, la desaparición del brillo metálico depende de la naturaleza del metal mismo. Así, el arsénico, plomo, plata, etc., sufren cierto grado de calcinación (oxidación) por el agua y el aire atmosférico. (Páginas 36 – 37).

Los Sres. Bergman y Keir describen instancias en las que la plata, luego de ser precipitada a su estado metálico se recalcan y desaparecen. (páginas 36 - 37)

promote the reduction of the metallic salts, which they dissolve, since they divide their particles, as minutely as water can.

Since then metallic solutions in ether, and alcohol, cannot be reduced by hydrogen gas; it follows that the above supposition concerning the mode of agency of water does not account for the reduction of metals in this way.¹¹²

Citando a Lavoisier, quien sostenía que en la naturaleza sólo existen casos de afinidad doble (doble descomposición), a menudo triple y otros quizás más complicados¹¹³ razonó:

Now as water does not promote these reductions merely by dissolving, and minutely dividing, the particles of the metallic salts, and condensing the hydrogen gas; and since double affinity takes place in preference to a single affinity; it is obvious that the water must be decomposed in these reductions in the following manner.

The hydrogen of the gas unites to the oxygen of the water, while the hydrogen of the latter unites in its nascent state to the oxygen of the metal, reduces it, and forms water.

Thus what could never be effected by a single, is readily performed by a double affinity.

Hence it follow, that the hydrogen of the gas is oxygenated by the oxygen of the water, while the metal is, at the same time, restored to its combustible state. It also follows, that the quantity of water formed is double that decomposed¹¹⁴.

Encontramos aquí, la descripción de un mecanismo de reacción de una doble descomposición catalizada por el agua, algo sorprendente para la época. En cuanto a la afirmación de que se forma una cantidad doble de agua, ella se debe a que Fulhame aceptaba la idea de Lavoisier de que todos

¹¹² Primero imaginé que el agua promueve esas reducciones dividiendo a la sal en partículas minúsculas, condensando el gas y llevando el hidrógeno y el óxido metálico a su esfera de atracción, de modo que el hidrógeno o se unía a la tierra metálica (el óxido) reduciéndola, tal como suponen los flogistonistas o uniéndose con el oxígeno del óxido metálico, y separándose, tal como sostienen los antiflogistonistas.

Pero de los experimentos relatados, resulta evidente que el agua no promueve esas reducciones solamente por dividir a la sal metálica en partículas minúsculas; ya que si este fuera el caso, el éter y el alcohol deberían promover la reducción de las sales metálicas que disuelven, ya que las dividen en partículas minúsculas tal como lo hace el agua.

Dado que las soluciones metálicas en éter y alcohol no pueden ser reducidas por el hidrógeno gaseoso, se sigue que la suposición anterior referida al modo de actuar del agua, no da debida cuenta de la reducción de los metales de esta manera.

¹¹³ Un premier défaut, commun à toutes les tables d'affinités, qui ont été formées jusqu'ici, consiste à ne présenter que des résultats d'affinités simples, tandis qu'il n'existe pour nous dans la nature que des cas d'affinités doubles, souvent triples, & peut - être beaucoup plus, compliqués encore. « *Essai sur le phlogistique* ... Note de M. Lavoisier », p. 46.

¹¹⁴ Ahora, si el agua no promueve esas reducciones meramente por disolver y separar, a tamaño minúsculo, las partículas de las sales metálicas y condensar el gas hidrógeno y dado que la doble afinidad tiene lugar preferentemente a la afinidad simple, es obvio que en estas reducciones el agua debe ser descompuesta de la siguiente manera:

El hidrógeno del gas se une al oxígeno del agua, mientras que el hidrógeno de esta última se une, en estado nascente, al oxígeno del metal reduciéndolo y forma agua.

De esta manera, lo que no puede efectuarse por una afinidad simple (la mera descomposición de la sal del metal) se lleva a cabo rápidamente por una afinidad doble.

Luego, se sigue que el hidrógeno del gas se oxigena por el oxígeno del agua mientras que, al mismo tiempo, el metal es restaurado a su estado combustible. También se sigue que la cantidad de agua formada es el doble de la descompuesta.

los ácidos contienen oxígeno, por lo que le resultaba lógico suponer que el hidrógeno del agua se combinaba con el oxígeno del ácido. La Química demoraría más de un siglo en postular la existencia de iones en solución y que la reducción de los cationes metálicos se efectúa por ganancia de electrones.

§ 14. El fósforo como reductor de metales

En el Capítulo II, la Sra. Fulhame se ocupó de la reducción de metales por el fósforo. Luego de una búsqueda de un solvente adecuado, encontró que disolviendo en un frasco de vidrio uno o dos granos de fósforo en éter etílico de buena calidad y calentando muy suavemente podía obtener una solución adecuada para sus experimentos.

Disolvió un poco de oro en agua regia y extrajo el cloruro áurico con éter. Separó la solución de éter por decantación y sumergió en ella un trozo de seda. Una vez que el éter se evaporó de la tela, le volcó unas gotas de solución de fósforo en éter que difundió sobre la tela “como una gota de aceite” formando una mancha de color marrón que resaltaba sobre el color amarillo que había adquirido la tela al impregnarse de solución de oro. Al día siguiente, la mancha adquirió un tenue color púrpura debido a que un poco de oro había precipitado en forma coloidal.

Repitió el experimento, pero una vez que el éter de la solución de oro se evaporó de la tela, humedeció la mitad con agua dejando seca la otra mitad. Al volcar solución de fósforo en éter, la parte de la tela que estaba húmeda adquirió rápidamente un color púrpura que al cabo de unos minutos dejó ver trozos pequeños y brillantes de oro. La parte de la tela que estaba seca, adquirió un tono marrón al igual que en el ensayo anterior.

Repitió este ensayo varias veces y en todos los casos encontró que el oro se formaba sólo en la parte de la tela humedecida con agua.

Habiendo encontrado que el agua promueve la reducción del oro por el fósforo intentó dilucidar el mecanismo de tal efecto. Para comprobar si el solvente, al separar las partículas de la sal de oro, disminuye su cohesión y facilita la acción del fósforo, realizó otro experimento utilizando éter como solvente. Para ello, sumergió un trozo de seda en una solución de fósforo en éter. En cuanto el éter se evaporó y el fósforo comenzó a oxidarse, volcó sobre la tela una solución de cloruro áurico en éter, la que inmediatamente tomó una coloración marrón. Humedeciendo la tela con éter, fueron apareciendo manchas de color púrpura y unas pequeñas partículas de oro. Fulhame adjudicó este resultado a la humedad del aire y parte a que el éter había arrastrado un poco de humedad¹¹⁵. Para comprobar esto último, humedeció un trozo de seda con éter y la expuso al aire. Observó que, luego de la evaporación, la tela quedaba algo húmeda.

¹¹⁵ El cloruro áurico es un trihidrato que absorbe rápidamente humedad de la atmósfera tendiendo a disolverse en esa agua.

En otro experimento, en vez de solución de oro en éter usó una solución alcohólica obteniendo resultados similares: al cabo de un tiempo se formaban algunas partículas de oro cuyo resultado adjudicó a la acción de la humedad del aire y a que el alcohol contenía algo de agua (el alcohol comercial mejor destilado contiene 4%, en volumen, de agua). Si la seda no se empapaba con alcohol no se observaba reducción alguna.

A fin de ejemplificar lo meticoloso del trabajo de Fulhame, transcribimos unos párrafos

In order to exclude water more effectually, a small phial was carefully dried by placing it in hot sand and then corked, to prevent the access of moisture from the air; when the phial cooled, it was nearly filled with ether, and a small bit of phosphorus dropped into it; it was then corked, and replaced on the hot sand; the phosphorus soon melted, and a strong solution was obtained by shaking the phial.

Into this solution a small bit of silk, which was dipped in a rich solution of gold, and carefully dried, was introduced: the silk immediately got a brown tinge; but not a particle of reduced gold could be perceived. The solution in a short time became turbid, and deposited a brown powder. The colour of the precipitate was exactly the same, as that which the silk acquired. The experiment was continued about three months, and carefully observed; but no other change could be perceived: at the end of this time the silk was taken out of the phial; and the solution of phosphorus was found capable of reducing gold and silver by the aid of water.

EXP. 7. GOLD.

In order to contrast the effect of water with those of ether, and alcohol, more fully, a piece of silk was immersed in a solution of nitro-muriate of gold in water, and dried in the air about twelve hours; during which time the yellow tinge, the solution of gold gave the silk, remained unchanged: the solution of phosphorus was then applied; a brown stain appeared: the ether soon evaporated; the phosphorus began to fume and the silk acquired a purple colour; but not a particle of reduced gold could be perceived.

EXP. 8. GOLD.

I dipped a piece of silk in the solution of phosphorus when the ether evaporated, and the phosphorus began to fume, a solution of gold in water was applied; instantly the silk was covered with a splendid coat of reduced gold.

Nothing can be more striking than this experiment, which was repeated times without number, on demonstrates the necessity of water in these reductions in a more convincing manner.¹¹⁶

¹¹⁶ A fin de excluir el agua de una manera más efectiva, sequé cuidadosamente un pequeño frasco colocándolo sobre arena caliente y luego tapándolo para prevenir el acceso de humedad del aire; cuando el frasco se enfrió se llenó casi por completo con éter dejando caer en su interior un pequeño trozo de fósforo. El frasco fue tapado y colocado nueva-

A partir de sus experimentos Fulhame enuncia las siguientes proposiciones:

1. Water does not promote the reduction of gold merely by dissolving, and minutely dividing, the particles of the salt, and thus diminishing their attraction of cohesion, and consequently increasing their chymical attraction, as I first supposed; for were this the case, ether and alcohol, which equally dissolve, and divide, the salt, should produce the same effect.

2. Ether and alcohol do not promote these reductions without the aid of water; for it is evident from the experiments related, that the few particles of reduced gold, which appear, when they are employed, depend entirely on the quantity of water, which they leave in the silk during their evaporation, and that attracted from the air by the solution of gold, and by the phosphorus during its combustion, both of which have a strong attraction for water.

3. Phosphorus does not reduce gold by giving the metallic earth phlogiston, as the Phlogistians suppose; for were this opinion true, a solution of gold in ether, or alcohol, should be reduced by the phosphorus as effectually as a solution of gold in water is.

4. Phosphorus does not reduce gold, by combining with, and separating, the oxygen of the gold, as the Antiphlogistians assert; for were this the case, the particles of the phosphorus so attenuated by the ether, should reduced a solution of gold in ether, or alcohol, as well as a solution of gold in water, since the impediment opposed by the attraction of cohesion is equally removed in both cases.¹¹⁷

mente sobre arena caliente. Rápidamente, el fósforo fundió y agitando el frasco se obtuvo una solución concentrada de fósforo.

Un trozo de seda que se había sumergido en una solución concentrada de oro (en éter) y secado cuidadosamente, se colocó en la solución (de fósforo en éter); la seda adquirió, inmediatamente, un tinte marrón, pero no pudo percibirse partículas de oro reducido. Al cabo de poco tiempo, la solución se tornó turbia y precipitó un polvo marrón. El color del precipitado era exactamente el mismo que el que había adquirido la seda. Este experimento se prolongó durante tres meses y fue observado cuidadosamente, pero no pudo percibirse ningún otro cambio; al cabo de este tiempo se extrajo la seda del frasco y se encontró que la solución de fósforo era capaz de reducir oro y plata con la ayuda del agua.

Exp. 7. Oro.

A fin de contrastar mejor el efecto del agua con el del éter y el del alcohol, se sumergió una pieza de seda en una solución de nitrato y cloruro de oro en agua y se secó al aire durante doce horas; durante ese tiempo el tinte amarillo que el oro le dio a la seda permaneció sin cambios; se aplicó entonces la solución de fósforo y apareció una mancha marrón; el éter pronto se evaporó; el fósforo comenzó a ahumar y la seda adquirió un color púrpura, pero no pudo observarse ninguna partícula de oro reducido.

Exp. 8. Oro.

Sumergí un trozo de seda en la solución de fósforo cuando el éter se estaba evaporando y el fósforo comenzó a ahumar y le apliqué una solución de (sales de) oro en agua; inmediatamente, la seda se cubrió de una espléndida capa de oro reducido.

Nada puede ser más impactante que este experimento, que fue repetido innumerables veces, que demostraba, de la manera más convincente, la necesidad del agua para esas reducciones. (páginas 48 – 49).

¹¹⁷ 1. El agua no promueve la reducción del oro meramente por disolver y dividir en minúsculas partículas de la sal y así disminuir la atracción de cohesión y, consecuentemente, aumentando su atracción química, como supuse inicialmente, porque si este fuera el caso, el éter y el alcohol, que igualmente disuelven y dividen la sal, deberían producir el mismo efecto.

2. El éter y el alcohol no promueven estas reducciones sin la ayuda del agua, ya que de los experimentos relacionados es evidente que, cuando se los emplea, las pocas partículas de oro reducido que aparecen dependen enteramente de la cantidad de agua que dejan en la seda durante sus evaporaciones y del agua presente en el aire que es atraída por la solución de oro y por el fósforo durante su combustión, ya que ambos tienen una fuerte atracción por el agua.

3. El fósforo no reduce al oro dándole flogisto a la tierra metálica, como suponen los flogistonistas, ya que si esta opinión fuese cierta, una solución de oro en éter o alcohol debería lograr que el fósforo reduzca al oro tal como lo hace

Para ejemplificar la acción de la humedad del aire, sumergió un trozo de seda en una solución de oro en éter y la secó. Le aplicó a la tela un poco de solución de fósforo en éter la que cambió a marrón el color amarillo de la seda. Colocó la seda sobre la palma de su mano y exhaló sobre ella el aliento repetidas veces. El tono marrón de la tela fue cambiando a púrpura y muy poco tiempo después comenzó a aparecer el brillo metálico del oro.

Ensayó también la reducción del nitrato de plata en solución alcohólica. Empapando la seda y dejando evaporar el alcohol, le agregó solución de fósforo en éter. Observó unas pequeñas manchas plateadas que, adjudicó al agua presente en el alcohol. Cuando pudo eliminar la mayor parte de la humedad observó que el depósito de plata era mucho menor. Sin embargo, si añadía agua a la tela impregnada con nitrato de plata, se producía un importante precipitado de plata.

Obtuvo resultado casi nulo en el intento de precipitación de la plata a partir de una solución de sal de plata en éter con solución de fósforo en éter. De este y otros experimentos concluyó que:

It is evident from these experiments on silver, that water is essential to the reduction of this metal by phosphorus; and that ether and alcohol, do not promote it.¹¹⁸

Cuando secaba al aire un trozo de seda embebido en solución acuosa formada por la reacción de mineral de platina con agua regia y le agregaba solución de fósforo en éter, no observaba ningún cambio, pero si repetía el experimento humedeciendo la tela con agua, al cabo de unos minutos precipitaba platino.

En otro experimento, introdujo un trozo de seda en una solución acuosa de cloruro de mercurio (II), luego lo retiró y lo secó al calor del fuego. Al agregarle solución de fósforo en éter no observó ningún efecto. Pero al humedecer la tela con agua destilada, inmediatamente precipitó mercurio.

Sumergió un trozo de seda en una solución de sulfato de cobre y luego dejó que se seque al aire. Al agregarle solución concentrada de fósforo en éter, rápidamente se formaron sobre la tela algunas manchas marrones (probablemente cobre coloidal). Si, en cambio, secaba la tela al calor del fuego, al principio, no se observaba ningún cambio; pero expuesta la tela al aire, la humedad lograba que las manchas aparecieran. Para comprobar el efecto del agua, secó bien la tela y la empapó con solución de fósforo en éter. Cuando el éter comenzó a evaporarse y el fósforo a oxidarse le agregó solución acuosa de sulfato de cobre pudiendo observar la reducción del metal.

Empapó seda en una solución de cloruro de estaño (II) y dejó que se seque al aire. Luego le agregó solución de fósforo en éter, pero no observó ninguna reducción. En cambio, cuando empapó una tela con solución de fósforo en éter y el solvente comenzó a evaporar, al agregar solución acuo-

en una solución de oro en agua.

4. El fósforo no reduce al oro combinándose con el oxígeno (de la sal) y separándose, tal como afirman los antiflogistonistas, ya que si este fuera el caso, las partículas de fósforo así atenuadas por el éter, deberían reducir una solución de oro en éter o en alcohol, tal como al oro de una solución acuosa ya que en ambos casos el impedimento opuesto por la atracción de cohesión es igualmente removido. (página 51).

¹¹⁸ De los experimentos con (sales de) plata, resulta evidente que el agua es esencial para la reducción de este metal y que el éter y el alcohol, no la promueven. (página 57).

sa de cloruro de estaño (II) pudo observar que algo del estaño se reducía, pero al cabo de un cierto tiempo las minúsculas partículas de metal se redisolvían dejando sólo algunas manchas sobre la seda. De estos experimentos, encontró que el agua es esencial para reducir al estaño mediante el fósforo. Pero cuando, mediante esta técnica, intentó reducir los metales a partir de acetato de plomo, cloruro de arsénico, sulfato de hierro y sulfato de cinc, no obtuvo los resultados que esperaba.

También se interesó en los ensayos que había publicado Balthazar Georges Sage (1740 – 1824) en los que describía que al agregar trozos de fósforo a soluciones acuosas de sales de oro y de plata los trozos de fósforo se recubrían con una placa de metal. Para determinar si el agua era esencial para esas reducciones, hizo dos experimentos. En uno de ellos, vertió solución de fósforo en éter en una jarra de porcelana y le agregó unas gotas de solución de sal de oro en éter. En este ensayo no precipitaron cristales de oro. En cambio cuando agregó solución acuosa producida por la reacción del mineral de platina con agua regia a la solución de fósforo en éter, los cristales de oro precipitaron inmediatamente.

Para tener una mejor idea de la forma en que Fulhame trabajaba, cuidando todos los detalles experimentales para poder evidenciar la causa de la reducción del oro, reproducimos los siguientes párrafos:

EXP. 24. Gold.

A thread was passed by means of a needle through a small bit of phosphorus, which was freed from any moisture, that might adhere to it, by immersing it for some time in alcohol; it was then suspended by means of the thread in a solution of gold in ether, contained in a phial, which was carefully dried in hot sand: in a few minutes, the solution became turbid, an effervescence commenced, and a brown precipitate was formed: according as the precipitate fell, the solution became clear, lost its yellow colour; and the whole of the gold seemed to have been precipitated: but not a particle of reduced gold could be seen.

Another bit of phosphorus was suspended in the same manner in a solution of nitro-muriate of gold in water; and in a few minutes got a splendid coat of reduced gold.¹¹⁹

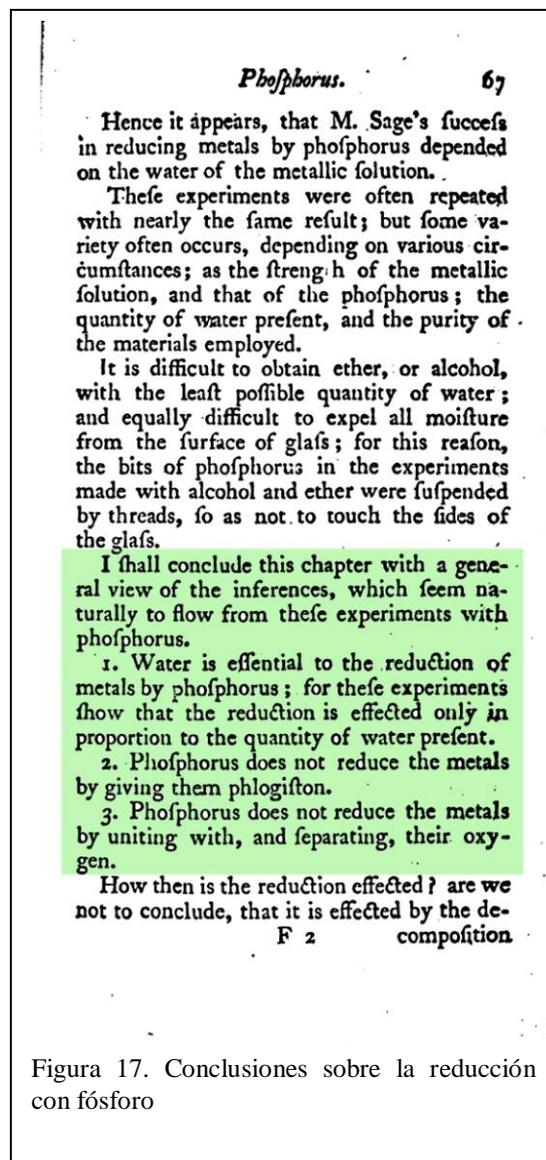


Figura 17. Conclusiones sobre la reducción con fósforo

¹¹⁹ Experimento N° 24. Oro. Mediante una aguja se hizo pasar un hilo a través de un pequeño trozo de fósforo, el cual había sido liberado de toda humedad que pudiera tener adherida sumergiéndolo, — durante un tiempo — en alco-

Estos ensayos los repitió usando nitrato de plata, obteniendo resultados similares, comprobando que el éxito de los ensayos de Sage se debió al agua de las soluciones salinas de oro y plata.

Como conclusión de sus experimentos de reducción de metales mediante fósforo, Fulhame escribió:

I shall conclude this chapter with a general view of the inferences, which seem naturally to flow from these experiments with phosphorus.

1. Water is essential to the reduction of metals by phosphorus; for these experiments show that the reduction is effected only in proportion to the quantity of water present.
2. Phosphorus does not reduce the metals by giving them phlogiston.
3. Phosphorus does not reduce the metals by uniting with, and separating, their oxygen.

How then is the reduction effected? are we not to conclude, that it is effected by the decomposition of the water, in the following manner?

The phosphorus attracts the oxygen of the water, while the hydrogen of the latter unites, in its nascent state, with the oxygen of the metal, and effects the reduction.

Hence it follows, that the phosphorus is oxygenated by the oxygen of the water, while the metal is restored to its combustible state.

Thus what could never be effected by a single, is readily performed by a double affinity; which always takes place in preference to a single affinity, as the experiments of Messrs. Monnet, and Kirwan, mentioned in the preceding chapter, show.

It is well known, that phosphorus kept in water acquires an oxygenated crust, which could not happen without a decomposition of the water: this fact serves to confirm the explanation here offered.

And indeed the decomposition of water in these experiments must be granted, or it must be supposed, that water itself reduces the metals, by uniting with their earths, and constituting their phlogiston; or by uniting with, and separating, their oxygen; suppositions repugnant to our present knowledge of chymistry.¹²⁰

hol; luego se lo suspendió mediante el hilo en un frasco, previamente secado sobre arena caliente, conteniendo una solución de oro en éter. En unos minutos la solución se tornó turbida y comenzó una efervescencia formándose un precipitado marrón; a medida que el precipitado caía, la solución se volvía clara perdiendo su color amarillo pareciendo que todo el oro había precipitado, pero no se pudo observar ni una sola partícula de oro reducido.

Otro trozo de fósforo se suspendió de la misma manera en una solución acuosa de nitrato y cloruro de oro y en unos pocos minutos adquirió una espléndida capa de oro reducido. (Página 65).

¹²⁰ Voy a concluir este capítulo con una opinión general acerca de las inferencias que parecen fluir naturalmente a partir de estos experimentos con fósforo.

1. El agua es esencial para la reducción de los metales mediante el fósforo, ya que estos experimentos muestran que la reducción es efectuada sólo en la proporción de la cantidad de agua presente.
2. El fósforo no reduce a los metales dándoles flogisto.
3. El fósforo no reduce a los metales separando su oxígeno y uniéndose a él.

El mecanismo de reacción que propuso Fulhame es coherente con su observación de que el agua interviene en el proceso y con la creencia generalizada, a partir de los trabajos de Lavoisier de que todos los ácidos — y por ende sus sales — contienen oxígeno. La Química tardaría alrededor de un siglo en aceptar la existencia de iones en solución y sus capacidades de oxidarse o reducirse.

§ 15. Reducción de metales mediante azufre

El tercer capítulo del libro de la Sra. Fulhame está dedicado a la descripción de los experimentos de reducción de metales a partir de sus compuestos mediante el azufre.

Si bien en esa época el azufre no era considerado como un reductor de los metales a partir de sus compuestos, la autora se dedicó a experimentar el carácter reductor de este no metal.

Inicialmente, colocó “flores de azufre” en un frasco de boca ancha que estaba colocado sobre un baño de arena muy caliente. El azufre fundía y los vapores inundaban el frasco y escapaban por la boca. Entonces colocaba un trozo de seda embebido en solución de sal de un metal para observar el efecto de la corriente de vapor sobre el material que impregnaba la tela.

Pronto descubrió que obtenía mejores resultados utilizando un embudo de vidrio invertido cuyo vástago era atravesado por un hilo del cual pendía el trozo de seda empapado en la solución de sal. Tapando el extremo del vástago con un tapón de corcho, deslizaba el embudo hasta el borde de la mesa dejando que la boca del embudo sobresalga del borde. Entonces colocaba un trozo de azufre con un extremo encendido de modo que los vapores producidos por la combustión y el calentamiento entren en el embudo, tras lo cual corría el dispositivo hacia el centro de la mesa. De este modo el dióxido de azufre y los vapores de azufre quedaban encerrados en el embudo invertido y ella podía estudiar los efectos de estos vapores sobre la tela. Fulhame era bien consciente de que sólo una parte de los vapores era azufre:

Entonces, ¿Cómo se efectúa la reducción? ¿No deberíamos concluir que se efectúa por la descomposición del agua de la siguiente manera?

El fósforo atrae al oxígeno del agua, mientras que el hidrógeno de esta última se une, en su estado naciente, al oxígeno del metal y efectúa la reducción.

De aquí se sigue que el fósforo se oxigena por el oxígeno del agua mientras que el metal se restaura a su estado combustible.

Así, lo que no puede efectuarse por una afinidad simple se lleva a cabo por una afinidad doble, tal como muestran los experimentos de los Sres. Monnet y Kirwan mencionados en el capítulo precedente.

Es bien sabido que el fósforo mantenido en agua forma una costra oxigenada, lo que no puede ocurrir sin la descomposición del agua: este hecho sirve para confirmar la explicación aquí ofrecida.

Ciertamente, debe admitirse la descomposición del agua en estos experimentos o debería suponerse que el agua por sí sola reduce a los metales uniéndose con sus sales y constituyendo su flogisto, o mediante la unión con el oxígeno de la sal y separación de (ese) oxígeno, suposiciones repugnantes a nuestro actual conocimiento de química.

Though the vapour obtained in this manner be chiefly sulphurous acid gas; yet its effects are not less interesting on that account. ¹²¹

Sumergió sendos trozos de seda en una solución de cloruro áurico en éter y luego de secarlos, colocó uno en la boca del frasco con flores de azufre calentado sobre arena y otro en el embudo invertido quemando una astilla de azufre para que los vapores desprendidos actuasen sobre la tela. En ninguno de los dos casos pudo observar la precipitación de oro. En cambio, cuando sumergió un trozo de seda en solución acuosa de cloruro áurico y lo colocó húmedo en el embudo, al quemar la astilla de azufre, los vapores producidos redujeron rápidamente el metal. Este último ensayo lo repitió sumergiendo el trozo de seda en la misma solución, secándolo y humedeciéndolo en el interior del embudo con alcohol. El oro precipitó en pequeña cantidad, pero el precipitado aumentó cuando le agregó a la tela unas gotas de agua.

Probó empapar un trozo de seda con solución acuosa de nitrato de plata y dejó que se seque en la oscuridad. Luego lo expuso a los vapores de azufre y dióxido de azufre, pero no observó precipitado de plata metálica. Tampoco observó depósito de plata si humedecía la tela con alcohol. En cambio al humedecer la tela con agua, en unos instantes precipitaba plata. Para verificar el carácter reductor del azufre, colocó un trozo de azufre en solución acuosa de nitrato de plata. Al cabo de unas semanas, el trozo de azufre se había recubierto de plata, aunque de no gran lustre.

Embebió un trozo de seda con solución formada por la reacción del mineral de platina con agua regia. Una vez seco, suspendió el trozo de seda en un embudo de vidrio invertido y lo expuso a la acción de los vapores del azufre ardiente, no obteniendo ninguna precipitación. En cambio, al humedecer la tela con agua, sobre ella precipitaba el platino.

Para observar los efectos del vapor de azufre, libre del dióxido de azufre producido en su combustión, colocó un frasco conteniendo un trozo de azufre sobre arena muy caliente. En cuanto comenzó a producirse vapor de azufre, colocó en el frasco un trozo de seda empapada en la solución formada por la reacción del mineral de platina con agua regia comprobando que la reducción ocurría más rápidamente y que el platino mostraba un mejor aspecto metálico que cuando reducía esas sales en el embudo de vidrio.

Comparando estos resultados con los obtenidos en experimentos anteriores concluyó que

It is remarkable that sulphur reduced this metal much better, than phosphorus or hydrogen gas did. ¹²²

¹²¹ Si bien el vapor obtenido de esta manera consiste principalmente ácido sulfuroso gaseoso (SO₂), sus efectos no son menos interesantes en este respecto.

¹²² Es notable que el azufre reduce a este metal mucho mejor que lo que hacen el fósforo y el hidrógeno. (página 73).

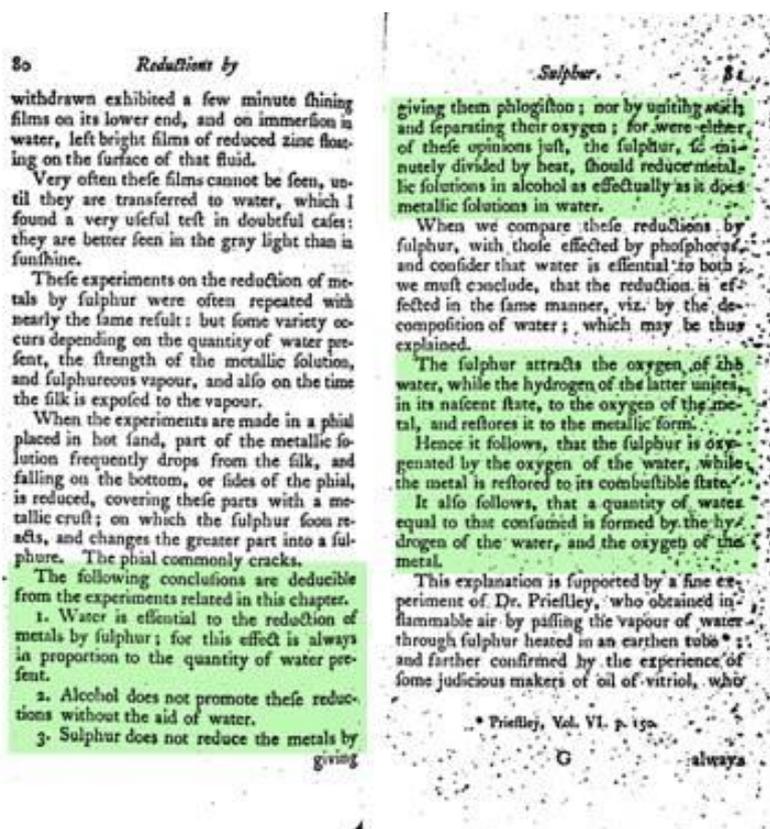


Figura 18. Conclusiones sobre la reducción mediante azufre

Embebió un trozo de seda en solución acuosa de nitrato de mercurio (II) y luego lo secó al aire. Expuesta la tela seca a los vapores de azufre y dióxido de azufre no se observó la reducción. En cambio, al repetir el ensayo con la tela humedecida con agua, la reducción ocurría instantáneamente. Empleando solución acuosa de cloruro de mercurio (II)¹²³ obtuvo los mismos resultados: sobre la tela humedecida con agua precipitaba mercurio, mientras que sobre la tela seca no se producía la reducción.

Resultados enteramente análogos encontró empleando soluciones acuosas de sulfato de cobre (II), acetato de plomo (II), cloruro de estaño (II), cloruro de arsénico (III), cloruro de bismuto (III), tartrato de antimonio (III), sulfato de hierro (II), sulfato de cinc y cloruro de cinc. En todos estos casos, al precipitar el metal, lo transfería al agua para evitar su posterior oxidación sobre la tela.

A partir de estos experimentos, repetidos cada uno de ellos varias veces y variando las concentraciones, Fulhame escribió:

The following conclusions are deducible from the experiments related in this chapter.

¹²³ Fulhame dice que empleó “oxygenated muriate of mercury”. Dado el carácter oxidante del cloro, en aquella época se creía que este era un ácido y se lo bautizó “oxygenated muriatic acid”. Años más tarde, Humpry Davy demostraría que esa sal no contiene oxígeno.

1. Water is essential to the reduction of metals by sulphur; for this effect is always in proportion to the quantity of water present.
2. Alcohol does not promote these reductions without the aid of water.
3. Sulphur does not reduce the metals by giving them phlogiston; nor by uniting with and separating their oxygen; for were either of these opinions just, the sulphur, so minutely divided by heat, should reduce metallic solutions in alcohol as effectually as it does metallic solutions in water.¹²⁴

Al comparar las reducciones mediante azufre con las efectuadas mediante fósforo dedujo que siendo el agua esencial para ambas tipos de reducciones, debe intervenir en el proceso de la misma manera, descomponiéndose de manera tal que es el hidrogeno del agua el que provoca la reducción. Al respecto describió el siguiente “mecanismo de reacción”:

The sulphur attracts the oxygen of the water, while the hydrogen of the latter unites, in its nascent state, to the oxygen of the metal, and restores it to the metallic form.

Hence it follows, that the sulphur is oxygenated by the oxygen of the water, while the metal is restored to its combustible state.

It also follows, that a quantity of water equal to that consumed is formed by the hydrogen of the water, and the oxygen of the metal.¹²⁵

En este último párrafo aparece claramente expresado el concepto de “catalizador” como una especie química que interviene en una reacción facilitando un mecanismo que la hace posible (o que modifica su velocidad) pero que se regenera al cabo de la misma. Recién en 1836, Jöns Jakob Berzelius introduciría el término “catalizador” (del griego: καταλύω: yo destruyo) para referirse a este tipo de especies químicas. De la quinta edición de su *Lehrbuch der Chemie* (segunda edición en francés) tomamos su definición:

« Certains corps exercent, par le simple contact, une telle influence sur d'autres corps, qu'il en résulte une action chimique: des combinaisons sont détruites ou de nouvelles combinaisons prennent naissance, et tout cela s'effectue sans que le corps qui produit tous ces changements soit altéré. »¹²⁶

¹²⁴ De los experimentos descritos en este capítulo pueden deducirse las siguientes conclusiones:

1. El agua es esencial para la reducción de los metales mediante azufre, pero este efecto es siempre proporcional a la cantidad de agua presente.
2. El alcohol no promueve estas reducciones sin la ayuda del agua.
3. El azufre no reduce a los metales dándoles flogisto ni uniéndose al oxígeno y separándolo (de la sal) porque si alguna de estas opiniones fueran justas, el azufre tan finamente dividido por el calor reduciría las soluciones de (sales de) metales en alcohol tan efectivamente como lo hace en soluciones de (sales de) metales en agua. (páginas 80 – 81).

¹²⁵ El azufre atrae al oxígeno del agua mientras que el hidrógeno de esta última se une, en estado naciente al oxígeno del metal restaurándolo a su forma metálica.

De aquí se sigue que el azufre se oxigena por el oxígeno del agua, mientras que el metal es restaurado a su estado combustible.

También se deduce que, mediante el hidrógeno del agua y el oxígeno del metal, se forma una cantidad de agua igual a la consumida. (Página 81).

¹²⁶ “Ciertos cuerpos que, por simple contacto, ejercen una influencia sobre otros cuerpos que resultan en una acción

Berzelius dio varios ejemplos de catalizadores, como el platino para la síntesis del agua y otras reacciones en medios gaseosos, así como la descomposición del agua oxigenada. Sostuvo que una “fuerza oculta” es la que provoca la fermentación del azúcar o la que hace que el ácido sulfúrico transforme el alcohol etílico en éter. Pero en ninguna parte de su extensa obra indicó un mecanismo de reacción en la que interviene un catalizador.

Volviendo a las afirmaciones de la Sra. Fulhame, ella apoyó su teoría de la reducción catalítica de los metales mediante el agua, sobre un experimento hecho por Priestley en el cual, obtuvo hidrógeno haciendo pasar vapor de agua sobre azufre calentado en un tubo de cerámica y, además, en la experiencia de los elaboradores de ácido sulfúrico que siempre rociaban con cierto porcentaje de agua al azufre antes de quemarlo, lo que asegura la descomposición del agua. De allí que haya puntualizado los errores de las afirmaciones de Lavoisier:

These experiments point out several errors M. Lavoisier's Table of the Affinities of the Oxygenous Principle; for he has placed sulphur at a much greater distance from that principle than any of the metals treated of in this chapter, except gold; and even in this instance his table is erroneous, unless it be proved that sulphur reduces metals by directly uniting with, and separating their oxygen; a supposition which implies, that the reduction is effected by a single affinity; and therefore inadmissible.¹²⁷

Como puede verse en la imagen de la Figura 19, la Tabla de afinidades es una lista de sustancias encabezadas por el “principio oxígeno” y expresa que cada sustancia en ella desplaza a las que están debajo, de sus combinaciones con el oxígeno, pero no a las que están arriba. De modo que, el cinc, el hierro, el plomo, el estaño desplazan al azufre de de su combinación con el oxígeno. Por su ubicación

AFFINITÉS DU PRINCIPE OXYGENE. 55	
rents corps, permettent déjà de ne pas regarder cette espérance absolument comme une chimère.	
En attendant, voici l'ordre qu'on observe dans les affinités du principe oxygene, à quelques exceptions près, résultant principalement, comme je l'ai dit, des changements dans les degrés de chaleur.	
TABLEAU	
DES AFFINITÉS DU PRINCIPE OXYGENE AVEC LES DIFFÉRENTES SUBSTANCES	
AVEC LESQUELLES IL EST SUSCEPTIBLE DE S'UNIR.	
PRINCIPE OXYGENE.	
	Principe inconnu de l'acide marin, ou principe muriatique.
	Substance charbonneuse.
	Zinc.
	Fer.
	Principe inflammable aqueux.
	Régule de manganèse.
	Cobalt.
	Nickel.
	Plomb.
	Étain.
	Phosphore de Kunckel.
	Cuivre.
	Bismuth.
	Régule d'antimoine.
	Mercure.
	Argent.
	Régule d'arsenic.
	Sucre.
	Soufre.
	Air nitreux.
	Principe de la chaleur.
	Or.
	Acide marin fumant du commerce.
	Acide nitreux.
	Chaux de manganèse.
Ce tableau présente à peu près toutes les substances avec lesquelles	

Figura 19. Tabla de afinidades del oxígeno con las diferentes sustancias con las que puede unirse. De la *Mémoire sur l'affinité du principe oxygene avec les différentes substances auxquelles il est susceptible de s'uni* de Lavoisier (1783).

química, las combinaciones se destruyen y nuevas combinaciones comienzan a formarse y todo se efectúa sin que se alteren. los cuerpos que producen todos esos cambios.” **Berzelius J.J.**; (1845): *Traité de Chimie. Minérale, Végétale et Animale*. Tomo I. Firmin Didot Frères. Paris. Página 110.

¹²⁷ Estos experimentos puntualizan algunos errores de la Tabla de afinidades del Principio de Oxígeno de Lavoisier, ya que él ha puesto al azufre a una distancia mucho mayor de ese principio que cualquiera de los metales tratados en este capítulo, excepto el oro y, aún en esta instancia, su tabla es errónea a menos que se pruebe que el azufre reduce a los metales (de sus sales) uniéndose directamente a ellos y separando su oxígeno; una suposición que implica que la reducción se efectúa por afinidad simple y, por lo tanto, inadmisibles. (Página 82).

en la tabla, el azufre sólo podría desplazar al oro de sus combinaciones con el oxígeno, es decir, reducirlo de sus óxidos o sus sales (que en esa época se suponían todas oxigenadas), lo que está en contradicción con los resultados experimentales de la Sra. Fulhame.

§ 16. Reducción de metales mediante soluciones de sulfuros alcalinos

En el cuarto capítulo de su libro, la Sra. Fulhame describe los experimentos de reducción de sales metálicas con sulfuros alcalinos. Para realizar los experimentos, siguió el método de obtención de sulfuros propuesto por Philippe Gengembre (1764 – 1838) consistente en fundir partes iguales de carbonato de potasio con flores de azufre hasta que cese la efervescencia debida a la formación de dióxido de carbono. De esta manera obtuvo un sulfuro de potasio libre de agua. La hidrólisis del sulfuro de potasio genera sulfuro de hidrógeno¹²⁸, fácilmente caracterizable por su olor desagradable. Sobre la base de este resultado, Fulhame escribió:

There can then be no doubt, but alkaline sulphure has the power of decomposing water; and may therefore; be happily employed to illustrate the mode, of action of sulphur, and other combustible substances, treated of in this essay.¹²⁹

La Sra. Fulhame preparó dos soluciones de sulfuro de potasio, una en agua y la otra en alcohol. Empapó un trozo de seda en la solución alcohólica y luego volcó sobre la tela unas gotas de solución de cloruro áurico en éter. Pero no pudo apreciar la precipitación de oro metálico. Repitió el ensayo empleando cloruro áurico en agua y observó que se formaba lentamente una película delgada de aspecto metálico. Cuando empapó la seda en la solución acuosa de sulfuro de potasio y volcó sobre la tela solución acuosa de cloruro áurico, la precipitación fue más rápida y más intensa. De este modo comprobó que el agua es necesaria para la precipitación y que, además, acelera el proceso.

En otro experimento, sumergió un trozo de seda en la solución alcohólica de sulfuro de potasio. Expuso la seda al aire y cuando casi todo el alcohol se evaporó le agregó unas gotas de solución de nitrato de plata en alcohol, no observándose la precipitación de plata metálica. En cambio, cuando sumergió otro trozo de seda en la misma solución de sulfuro de potasio y dejó que se secase al aire, al agregarle solución acuosa de nitrato de plata precipitaba plata. Sumergió otro trozo de seda en la solución acuosa de sulfuro de potasio, la retiró volcó sobre ella nitrato de plata en solución acuosa. La precipitación de plata fue más rápida y más intensa.

¹²⁸ En 1788, Gengembre había analizado este gas comprobando que estaba formado por “*azufre, hidrógeno y calórico*”. (*Crell's Ann.*, 1789, i. 450).

¹²⁹ No puede haber dudas que el sulfuro alcalino tiene el poder de descomponer el agua y, por lo tanto, puede emplearse cómodamente para ilustrar el modo de acción del azufre y otras sustancias combustibles tratadas en este ensayo. (Página 83).

Luego, disolvió sulfuro de potasio en agua destilada y sumergió en ella un trozo de seda. Preparó una solución de nitrato de plata en alcohol utilizando nitrato de plata previamente fundido para eliminar todo vestigio de ácido. Cuando aplicó esta solución de nitrato de plata a la tela empapada con sulfuro alcalino acuoso no se produjo la precipitación de plata. En cambio, cuando sumergió un trozo de seda en la misma solución de nitrato de plata en alcohol y le agregó unas gotas de ácido nítrico diluido al volcar sobre la tela solución acuosa de sulfuro de potasio, precipitó plata en forma abundante y rápida. Al cabo de un tiempo el precipitado se redisolvió (debido a la presencia de ácido nítrico). De este experimento comprobó que

“that acids contribute to the reduction of silver by alkaline sulphure, which they effect by promoting the decomposition of water.”¹³⁰

Hizo reaccionar mineral de platina con agua regia y en esa solución sumergió un trozo de seda. Lo secó al aire y luego volcó sobre la tela solución alcohólica de sulfuro de potasio, no observando precipitado alguno. Sumergió otro trozo de seda en la solución acuosa de sulfuro de potasio y le agregó unas gotas de la solución formada por la reacción del mineral de platina con agua regia. En poco tiempo precipitó el metal.

A otro trozo de seda que había sumergido en la solución que contenía mineral de platina disuelto en agua regia y luego secado al aire, le agregó unas gotas de vinagre destilado y luego unas gotas de solución acuosa de sulfuro de potasio observando una precipitación de platino más rápida y más intensa.

Ensayó las reducciones con soluciones acuosas de cloruro de mercurio (II), nitrato de mercurio (II), sulfato de cobre, acetato de plomo (II), cloruro de estaño (II), cloruro de arsénico (III), nitrato de bismuto (III), tartrato de antimonio (III), nitrato de cobalto (II), sulfato de hierro (III), cloruro de cinc, nitrato de manganeso (II) y sulfato de manganeso (II). Empleando solución alcohólica de sulfuro de potasio, excepto con las soluciones de manganeso, no precipitó ninguno de los metales. Con la solución acuosa de sulfuro de potasio precipitó mercurio de sus soluciones siendo la precipitación más rápida e intensa cuando agregó unas gotas de ácido acético diluido. Obtuvo los mismos resultados con las soluciones acuosas de sulfato de cobre y acetato de plomo (II). Con la solución de esta última sal repitió el ensayo empapando previamente la seda con ácido acético observando una precipitación más intensa. También comprobó que el ácido acético promueve la reducción del estaño, del cobalto, del cinc y del arsénico, aunque en este último caso, la solución acuosa de sulfuro alcalino por sí sola no produjo la reducción. El bismuto precipitó con solución acuosa de sulfuro alcalino pero el ácido acético no tuvo ningún efecto adicional. Este ácido tampoco tuvo un efecto adicional sobre la precipitación del hierro de su solución o del manganeso de sus soluciones.

En algunos casos el efecto de la precipitación lo observó mejor utilizando un trozo de percal en vez de seda.

¹³⁰ “que los ácidos contribuyen a la reducción de la plata por el sulfuro alcalino promoviendo la descomposición del agua.” (Página 85).

Como resultado de sus múltiples experimentos de reducción empleando soluciones de sulfuro de potasio en alcohol, en agua y adicionando ácidos a las soluciones, Fulhame concluyó que

It is manifest from the experiments related in this chapter.

1. That water is essential to the reduction of metals, by alkaline sulphure.
2. That alcohol does not promote these reductions, without the aid of water.
3. That alkaline sulphure does not reduce the metals by giving them phlogiston; nor by uniting with, and separating, their oxygen; for were either of these opinions true, a solution of alkaline sulphure in alcohol should reduce them as effectually, as a solution of the same in water does.
4. That acids contribute to these reductions by prompting the decomposition of water. Now since M. Gengembre has demonstrated that water is, decomposed by alkaline sulphure; who can doubt, that it decomposed in these reductions?

The manner, in which metals are reduced by this substance, seems to be the following.

An hydrure of sulphur, that is, a combination of hydrogen, and sulphur, is formed: this hydrure of sulphur attracts the oxygen of the water; while the hydrogen of the latter unites, in its nascent state, with the oxygen of the metal, and reduces it.

The experiments in this chapter leave us no room to doubt of the decomposition of water in metallic reductions by alkaline sulphure, and serve to illustrate, and confirm, the manner, in which sulphur, phosphorus, and other combustible bodies, effect the reduction of metals.¹³¹

¹³¹ De los experimentos descriptos en este capítulo resulta evidente:

1. Que el agua es esencial para la reducción de los metales mediante los sulfuros alcalinos.
2. Que el alcohol no promueve esas reducciones sin la ayuda del agua.
3. Que el sulfuro alcalino no reduce a los metales dándoles flogisto ni separando su oxígeno y uniéndose a él, ya que si esta opinión fuese cierta, una solución de sulfuro alcalino en alcohol los reduciría tan efectivamente como lo hace una solución de esa misma sustancia en agua.

4. Que los ácidos contribuyen a esas reducciones provocando la reducción del agua.

Ahora, dado que el Sr. Gengembre ha demostrado que el agua es descompuesta por los sulfuros alcalinos ¿quién puede dudar que es descompuesta en esas reducciones?

La manera según la cual los metales son reducidos por esta sustancia parece ser la siguiente:

Se forma un hidruro de azufre, esto es, una combinación de hidrógeno con azufre; este hidruro de azufre atrae al oxígeno del agua, mientras que el hidrógeno de este último, en su estado naciente, se une con el oxígeno del metal, reduciéndolo.

Los experimentos en este capítulo no dan lugar a dudas de la descomposición del agua en la reducción de metales por los sulfuros alcalinos y sirven para ilustrar y confirmar la manera en la cual el azufre, el fósforo y otros cuerpos combustibles efectúan la reducción de los metales. (Páginas 97 – 98).

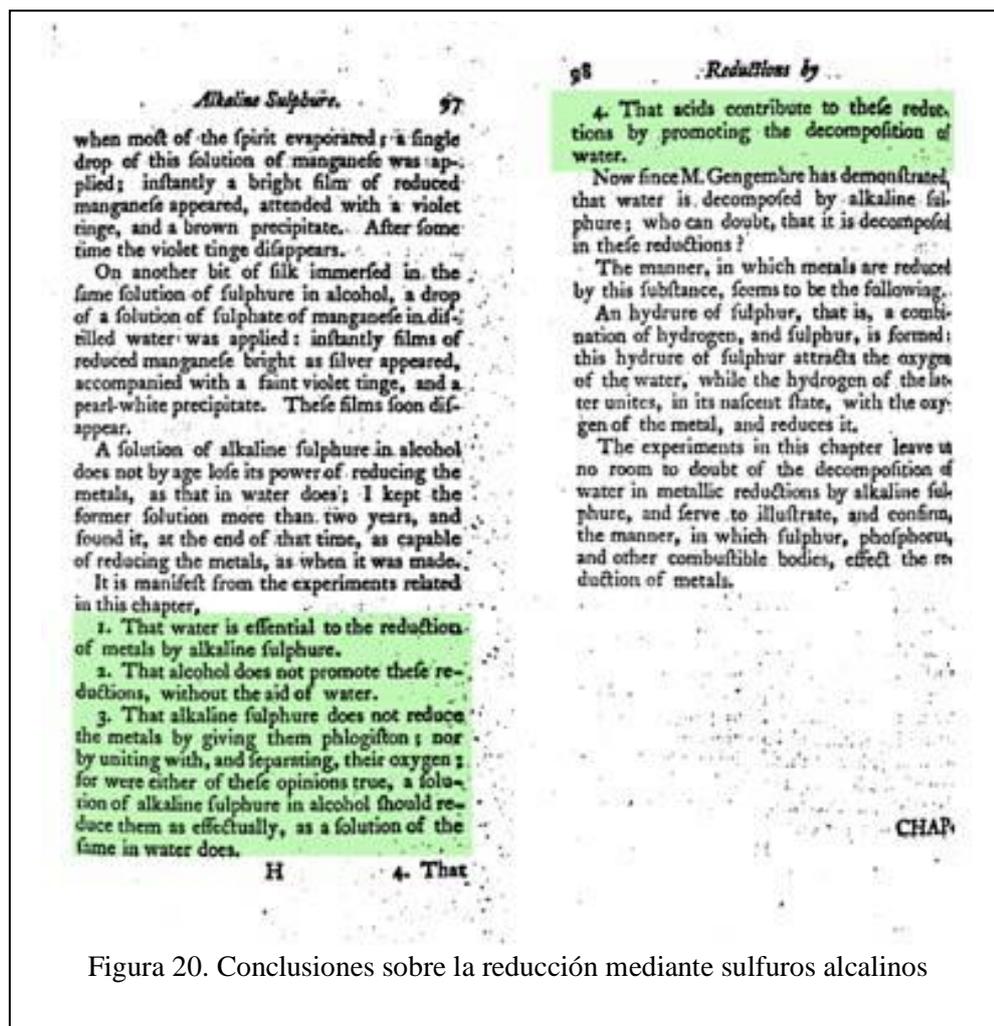


Figura 20. Conclusiones sobre la reducción mediante sulfuros alcalinos

§ 17. Reducción de metales mediante sulfuro de hidrógeno

En el capítulo quinto, Fulhame dice que habiendo tratado los efectos del gas hidrógeno y del azufre en forma separada, se iba a ocupar de observar qué efectos se producen sobre las sales metálicas cuando ellas se exponen a una corriente de sulfuro de hidrógeno gaseoso. Este gas lo obtuvo volcando agua acidulada con ácido sulfúrico sobre sulfuro de potasio. Armandó una chimenea adecuada para ventear el gas que no reaccionase, realizó una serie de experimentos.

Embebió un trozo de seda en una solución de cloruro áurico que luego secó al aire. Sobre la tela hizo incidir una corriente de sulfuro de hidrógeno que, a pesar de arrastrar algo de vapor de agua, no produjo precipitación visible de oro metálico, salvo unas manchas de color marrón (probablemente algo de oro coloidal embebido en la tela). Humedeció la tela con alcohol y al exponerla al sulfuro de hidrógeno, las manchas marrones se hicieron más intensas apareciendo algunas pequeñas partículas de metal que ella adjudicó al agua presente en el alcohol y al que acompañaba a la corriente gaseosa. En cambio, al sumergir un trozo de seda en la misma solución de oro y exponerlo húmedo a la corriente gaseosa, se formaba un película metálica blanca bastante diferente de las que ella hab-

ía obtenido reduciendo sales de oro con otros agentes. Esta película metálica sometida a la acción del sulfuro de hidrógeno se redisolvió (probablemente por formación de polisulfuros de oro solubles en medio ligeramente alcalino).

En un ensayo posterior, sumergió un trozo de seda en una solución de cloruro áurico en éter y luego de secarlo al aire lo expuso a una corriente de sulfuro de hidrógeno y dióxido de azufre, pero no pudo evidenciar signos de reducción. Entonces humedeció la tela con alcohol formándose una mancha de color marrón. Al cabo de unos minutos de exposición al aire, la mancha se cubrió de una película blanca de aspecto metálico que, según Fulhame, “rápidamente desapareció”. Luego humedeció la tela con agua y la expuso nuevamente a la corriente gaseosa. La seda se fue adquiriendo los colores característicos que le imprime el oro coloidal (rojo, azul, anaranjado) y al cabo de unos minutos se cubrió de finas partículas de dorado oro que se mantuvieron permanentes. (La permanencia se debió a que, al ser ácido el medio, no se formaron polisulfuros que pudiesen reaccionar con el oro)

Alentada por este resultado, intentó comprobar si se podía obtener un resultado similar reduciendo sales de plata. Para ello, sumergió un trozo de seda en una solución acuosa de nitrato de plata, lo secó al aire y lo expuso a la corriente de sulfuro de hidrógeno pero no observó ningún cambio hasta que, al cabo de bastante tiempo, — cuando la tela absorbió suficiente agua de la corriente gaseosa — aparecieron algunas partículas de plata. Al sumergir otro trozo de tela en la solución acuosa de nitrato de plata y exponerlo húmedo a la corriente de sulfuro de hidrógeno, se depositó plata sobre toda la superficie expuesta al gas. En cambio, no obtuvo prácticamente reducción cuando sumergió un trozo de seda en una solución alcohólica de nitrato de plata, lo secó al aire y lo expuso a la corriente gaseosa.

Para establecer si en el proceso de reducción de la plata existían diferencias debido a la naturaleza del solvente, disolvió una pequeña cantidad de nitrato de plata, previamente fundido, en alcohol y empapó un trozo de seda con esta solución. Luego dejó que el alcohol se evapore al aire y expuso la tela a la corriente de sulfuro de hidrógeno. No se observó ningún cambio hasta que la humedad que arrastraba la corriente gaseosa hizo precipitar algunas partículas de plata sobre la tela. Repitió este ensayo con solución acuosa de cloruro de plata amoniacal. Secó bien la tela y al exponerla a la corriente gaseosa no se observó la reducción. En cambio cuando expuso otro trozo de seda empapado en la misma solución, pero humedecido con agua, la plata precipitó rápidamente.

Para comprobar la acción catalítica del agua en la reducción de otros metales por acción del sulfuro de hidrógeno preparó soluciones formadas por la reacción del mineral de platina con agua regia, de cloruro de mercurio (II), de nitrato de mercurio (II), de sulfato de cobre, de acetato de plomo

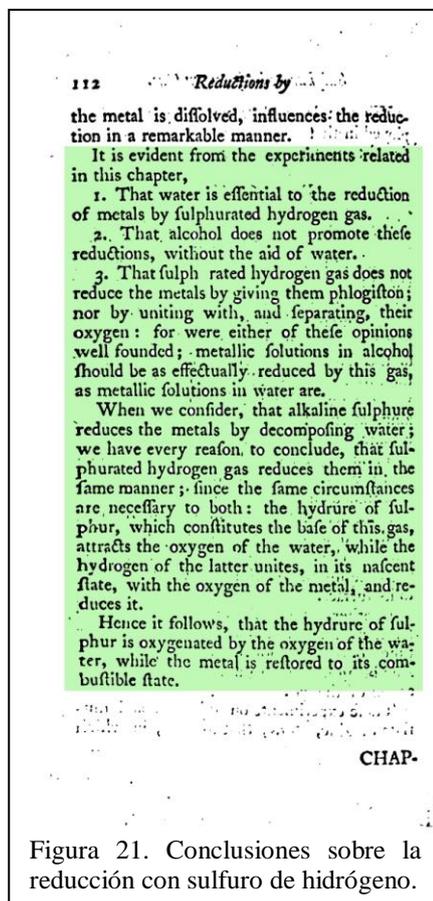


Figura 21. Conclusiones sobre la reducción con sulfuro de hidrógeno.

(II), de cloruro de estaño (II), de cloruro de arsénico (III), de nitrato de bismuto (III), de tartrato de antimonio (III), de nitrato de cobalto (II), de sulfato de hierro (III), de sulfato de cinc y de cloruro de cinc. En todos los casos, al exponer a la corriente de sulfuro de hidrógeno un trozo de seda previamente empapado en solución de la sal y luego secado al aire, no observó precipitación del respectivo metal. En cambio, si humedecía la tela con agua, precipitaban cristales del metal que luego se redisolvan por acción del sulfuro de hidrógeno o, — como en los casos del plomo, mercurio y cobre — formaban el respectivo sulfuro insoluble.

El resultado de estos experimentos de reducción de sales de diversos metales mediante el sulfuro de hidrógeno, llevaron a la Sra. Fulhame a afirmar:

It is evident from the experiments related in this chapter,

1. That water is essential to the reduction of metals by sulphurated hydrogen gas.
2. That alcohol does not promote these reductions, without the aid of water.
3. That sulphurated hydrogen gas does not reduce the metals by giving them phlogiston; nor by uniting with, and separating, their oxygen: for were either of these opinions well founded; metallic solutions in alcohol should be as effectually reduced by this gas, as metallic solution in water are.

When we consider, that alkaline sulphure reduces the metals by decomposing water, we have every reason to conclude, that sulphurated hydrogen gas reduces them in the same manner; since the same circumstances are necessary to both: the hydrure of sulphur, which constituted the base of this gas, attracts the oxygen of the water, while the hydrogen of the latter unites, in its nascent state, with the oxygen of the metal, and reduces it.

Hence it follows, that the hydrure of sulphur is oxygenated by the oxygen of the water, while the metal is restored to its combustible state.¹³²

En este párrafo se nota la influencia de Lavoisier quien consideraba que el gas sulfuro de hidrógeno está formado por una base de azufre e hidrógeno unidos ambos elementos por el calórico y luz, de modo que bajo condiciones apropiadas la base se podía separar para reaccionar con otras sustancias liberando el calórico y la luz.

¹³² De los experimentos descritos en este capítulo resulta evidente:

1. Que el agua es esencial para la reducción de los metales mediante el sulfuro de hidrógeno gaseoso.
2. Que el alcohol no promueve esas reducciones sin la ayuda del agua.
3. Que el sulfuro de hidrógeno gaseoso no reduce a los metales dándoles flogisto ni uniéndose al oxígeno y separándolo del metal; ya que si estas fuesen opiniones bien fundadas, las soluciones metálicas en alcohol tendrían que ser tan efectivas para la reducción mediante este gas como lo son las soluciones acuosas.

Cuando consideramos que el sulfuro alcalino reduce a los metales mediante la descomposición del agua, tenemos también toda la razón para concluir que el sulfuro de hidrógeno gaseoso los reduce de la misma manera; ya que en ambos casos son necesarias las mismas circunstancias: el sulfuro de hidrógeno que constituye la base de este gas atrae al oxígeno del agua mientras que el hidrógeno de esta última se une, en su estado naciente, con el oxígeno del metal y lo reduce.

De aquí se sigue que el hidruro del azufre se oxigena con el oxígeno del agua mientras que el metal es restaurado a su estado combustible. (Páginas 111 – 112).

§ 18. Reducción de metales mediante fosfina

En los capítulos I y II, Fulhame trató, separadamente, los efectos que provocan el hidrógeno y el fósforo sobre las sales de metales. El capítulo VI está dedicado a la acción reductora de la fosfina, un compuesto formado por fósforo e hidrógeno que había sido descubierto por Phillippe Gengembre en 1783¹³³. De acuerdo con el método descrito por Gengembre, y que se emplea hasta nuestros días, este hidruro de fósforo podía obtenerse a partir de una solución acuosa concentrada de hidróxido de potasio con fósforo blanco, este último en una proporción igual a la mitad del peso del álcali, a una temperatura lo suficientemente alta como para que el fósforo funda. El gas así obtenido, altamente inflamable, corrosivo y tóxico para la inhalación, se recogía sobre mercurio.

A la Sra. Fulhame le resultaba sumamente complicado introducir las pequeñas piezas de seda en recipientes cerrados para contener la fosfina, por ello preparó ese gas en un frasco de boca angosta colocando la tela sobre la boca del recipiente. Fulhame creía que el gas tenía dos componentes, uno que se inflama espontáneamente y otro que no tiene esa propiedad (Gengembre la atribuía a la presencia de “ácido carbónico”). En realidad, la fosfina no se inflama espontáneamente a menos que contenga trazas de difosfano (P_2H_4) o de fósforo. Luego de varios ensayos, Fulhame encontró que podía evitar la combustión espontánea colocando sobre la boca del frasco una tela de seda chamuscada y humedecida con soluciones de sales metálicas, lo que le permitió hacer una serie de experimentos para mostrar que la reducción mediante la fosfina es catalizada por el agua.

Empapó un trozo de seda en una solución acuosa de cloruro áurico, luego de lo cual suspendió la tela al aire durante 12 horas. Una vez seco, cortó el trozo de seda en tres partes. Uno de los pedazos lo expuso a la acción de la fosfina pero no se observó reducción alguna. Humedeció con alcohol otro de los pedazos que, expuesto a la corriente de fosfina, tampoco evidenció reducción. Humedeció con agua el pedazo restante y ni bien lo aproximó a la boca del frasco se produjo la reducción y toda la tela se cubrió con una capa brillante de oro.

Sumergió otro trozo de seda en una solución alcohólica de nitrato de plata (al que previamente había fundido para eliminar los vestigios de agua) y luego de secar la tela al aire la dividió en tres partes. Una de ellas la calentó suavemente para eliminar la humedad residual y la expuso a la corriente de fosfina. La seda adquirió una tonalidad marrón pero no se observó la precipitación de plata metálica. Otra parte de la tela, que también expuso al calor suave, la humedeció con alcohol. Por la acción de la fosfina, la tela se oscureció pero tampoco precipitó plata metálica. Al pedazo de seda restante lo humedeció con agua y al exponerlo al gas, la reducción comenzó inmediatamente y en unos minutos la seda se cubrió de plata metálica.

Este tipo de experimento, lo repitió embebiendo la tela con la solución formada por reacción del mineral de platina con agua regia. De las tres partes que dividió la tela, sólo la que estaba humedecida con agua, al cabo de unos minutos, precipitó platino.

¹³³ Gengembre, P.: « Sur un nouveau gaz obtenu du phosphore », *Journal de Physique*, T. 27. p. 276. (1785).

Resultados análogos obtuvo con soluciones de nitrato de mercurio (II) y cloruro de mercurio (II). Cuando repitió el ensayo con solución de acetato de plomo (II), la porción de tela humedecida con agua y expuesta a la fosfina no mostró inicialmente signos de reducción, pero luego colocó esta tela en un vaso con agua y entonces pudo observar la precipitación del metal. Lo mismo ocurrió cuando ensayó la reducción sobre seda de las siguientes sales: sulfato de cobre (II), cloruro de arsénico (III), cloruro de estaño (II), nitrato de bismuto (III), tartrato de antimonio (III), cloruro de cobalto (II), sulfato de hierro (III), cloruro de cinc y sulfato de cinc. La reducción de los metales en las telas solo pudo evidenciarse cuando la cantidad de agua era abundante.

De los experimentos de reducción con fosfina, la Sra. Fulhame concluyó:

The experiments detailed in this chapter show,

1. That water is essential to the reduction of metals by phosphorated hydrogen gas.
2. That alcohol does not promote these reductions without the aid of water.
3. That this elastic fluid does not reduce metals by giving them phlogiston; nor by combining with, or separating, their oxygen; for were either of these suppositions true, it should reduce them as well with alcohol, as with water.

After explaining the manner, in which sulphurated hydrogen gas reduces the metals; the mode of agency of phosphorated hydrogen gas is sufficient obvious.

The gas attracts the oxygen of the water, while the hydrogen of the latter unites, in its nascent state, with the oxygen of the metal and reduced it.

Hence it follows, that the hydrure of phosphorus, which constitutes the base of this gas, is oxygenated by the oxygen of the water, while the metal is, at the same time, restored to its combustible state.

By hydrure of phosphorus is meant, a combination of hydrogen and phosphorus, containing less caloric, than is necessary to the gaseous state.¹³⁴

¹³⁴ Los experimentos detallados en este capítulo muestran:

1. Que el agua es esencial para la reducción de los metales mediante el hidruro de fósforo gaseoso.
2. Que el alcohol no promueve estas reducciones sin la ayuda del agua.
3. Que este fluido elástico no reduce a los metales dándoles flogisto ni uniéndose al oxígeno y separándolo del metal; ya que si estas fuesen suposiciones ciertas, las reduciría tan bien en alcohol como en el agua.

Después de explicar la manera en que el sulfuro de hidrógeno reduce a los metales, el modo de acción del hidruro de fósforo es suficientemente obvio.

El gas atrae al oxígeno del agua mientras que el hidrógeno de esta última se une, en su estado naciente, con el oxígeno del metal y lo reduce.

De aquí se sigue que el hidruro de fósforo, que constituye la base de este gas es oxigenado por el oxígeno del agua mientras que, al mismo tiempo, el metal es restaurado a su estado combustible.

Por hidruro de fósforo se entiende una combinación de hidrogeno y fósforo conteniendo menos calórico que el necesario para el estado gaseoso. (Páginas 122 – 123).

Esto es, en la concepción lavoisierana de Fulhame, la fosfina es una sustancia formada por un principio base, hidrógeno y fósforo, calórico y luz.

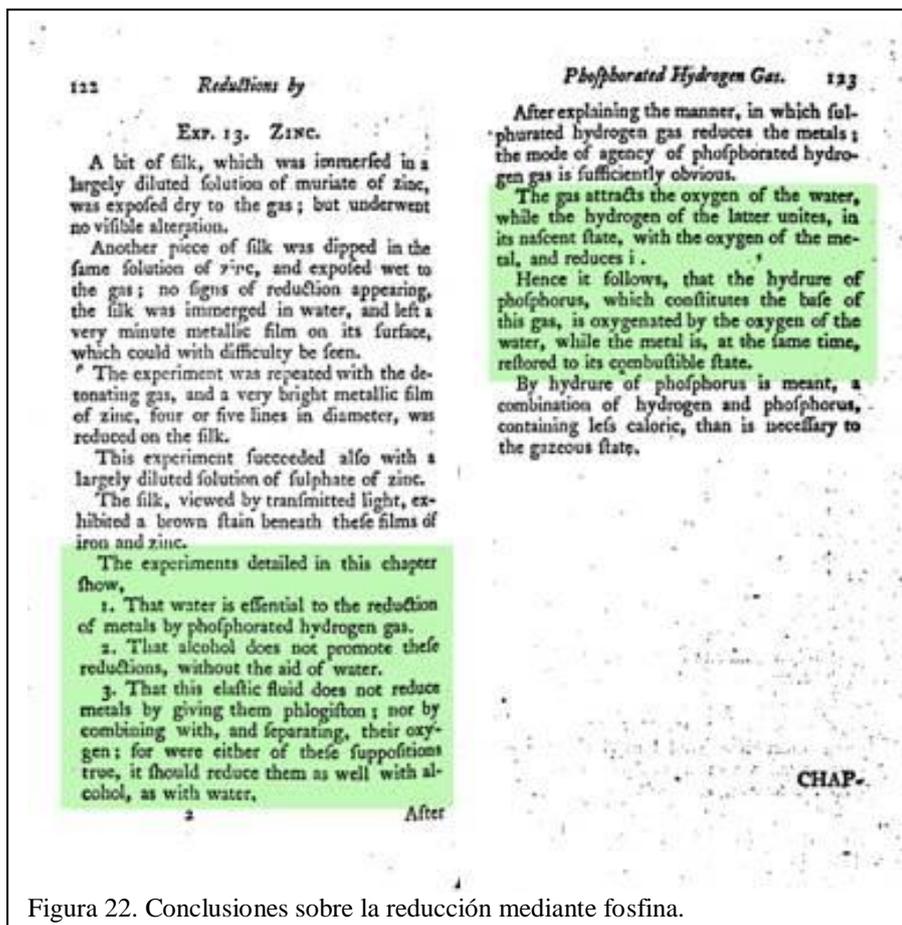


Figura 22. Conclusiones sobre la reducción mediante fosfina.

§ 19. Reducción de metales mediante carbón y otras sustancias que contienen carbono

Luego de encontrar que varias sustancias pueden reducir a los metales de sus sales sin necesidad de lograrlo a temperaturas elevadas, Fulhame se abocó a estudiar el carácter reductor del carbón a temperaturas ambientales. En esa época, era opinión generalizada que la reducción de los óxidos y sales de metales mediante el carbón era un proceso que sólo podía lograrse si se hacía a altas temperaturas. Ejemplos típicos de estas reducciones los suministraba la metalurgia.

Deseosa de probar el carácter reductor del carbón en condiciones ambientales, la Sra. Fulhame calentó fuertemente un trozo de carbón en un recipiente para expulsar los componentes volátiles. Una vez enfriado, el carbón así tratado lo suspendió mediante un hilo en un frasco que contenía una solución acuosa diluida de cloruro áurico. En muy poco tiempo comenzaron a desprenderse burbujas y a las dos horas, la parte inferior del trozo de carbón comenzó a cubrirse con pequeñas partículas de oro. La superficie donde se producía la reducción fue aumentando continuamente y, al cabo

de un tiempo, todo el trozo de carbón estaba prácticamente cubierto con oro.

Cuando suspendió un trozo de carbón en una solución de sales de oro en éter, no observó reducción alguna. Repitió este ensayo con soluciones acuosas y etéreas de sales de arsénico, manganeso, plata y tampoco observó reducciones. En cambio, cuando empleó nitrato de plata fundido disuelto en alcohol¹³⁵, se formaron pequeñas partículas de plata sobre la superficie del carbón. Cuando sumergió trozos de carbón en soluciones de sulfato de hierro (III) y sulfato de cinc, hubo una leve reducción. Como los resultados de estos ensayos no le permitían tener una idea precisa del carácter reductor del carbón en condiciones ambientales, decidió cambiar la técnica.

Calentó un trozo de carbón para eliminar las sustancias volátiles y lo molió hasta convertirlo en un polvo fino. Colocó el carbón en polvo en un frasco conteniendo solución concentrada de hidróxido de potasio en alcohol y lo mantuvo durante varios días agitando periódicamente el recipiente. Con un poco de esta dispersión mojó un trozo de seda y luego que el alcohol se evaporó volcó sobre la tela solución de sales de oro en éter. Si bien al cabo de un tiempo aparecieron manchas de color púrpura sobre la tela — que ella adjudicó a la humedad ambiente — no se observó la precipitación del metal. Sumergió otro trozo de seda en la dispersión de carbón, lo retiró y cuando el alcohol se evaporó agregó unas gotas de solución acuosa de sales de oro, instantáneamente comenzó la reducción. Al agregar más agua la precipitación de oro metálico fue más abundante.

En otro experimento, echó unas gotas de la dispersión de carbón sobre la tela. Cuando el alcohol se evaporó le agregó a la tela solución alcohólica de nitrato de plata previamente fundido. Si bien aparecieron manchas de color marrón sobre la tela, no se evidenció la precipitación de plata metálica. En cambio, cuando repitió el experimento, pero agregando solución acuosa de nitrato de plata, a los diez minutos se hizo visible la formación de plata metálica sobre la tela. Manteniendo la tela húmeda al cabo de un rato toda la plata metálica se convirtió en un precipitado negro¹³⁶.

A un trozo de seda que había sumergido en la dispersión de carbón en solución de hidróxido de potasio y posteriormente secado al aire, le agregó solución de mineral de platina en agua regia. Inmediatamente se formó un precipitado amarillo¹³⁷. Al cabo de unos minutos se formaron algunos cristales de platino que rápidamente se disolvieron, quedando el precipitado amarillo y una mancha del mismo color.¹³⁸ Cuando en vez de usar seda usó un trozo de percal, y al comenzar la reducción colocó esa tela en un vaso con agua, quedó en el agua una película de platino fina y estable.

Al agregar dispersión de carbón en solución alcohólica de hidróxido de potasio a un trozo de seda previamente empapado en solución acuosa de cloruro de mercurio (II) y secado al aire la seda no evidenció ningún cambio. Pero cuando sumergió otro trozo de seda en otra porción de esa disper-

¹³⁵ Recuérdese que el alcohol etílico mejor destilado contiene aún 4%, en volumen, de agua.

¹³⁶ Probablemente por la reacción de la cisteína de la seda con la plata en medio fuertemente alcalino.

¹³⁷ Probablemente cloroplatinato de potasio, K_2PtCl_6 , por reacción del ácido cloroplatínico, H_2PtCl_6 , con el hidróxido de potasio, KOH, embebido en la tela.

¹³⁸ Es difícil interpretar la reacción a partir de lo escueto del texto. Dado que Fulhame no hizo reaccionar platino sino “mineral de platina” oxidado con agua regia, en la solución resultante deberían encontrarse compuestos de paladio, rutenio, hierro y cobre, que podrían estar involucrados en la redisolución del platino.

sión y dejó que el alcohol se evapore, en cuanto agregó la misma solución de cloruro de mercurio (II) se formó un precipitado que mostraba pequeñas partículas de mercurio.

Sumergió un trozo de percal en una solución acuosa de acetato de cobre al que luego dejó que se seque al aire. Una vez seco, le volcó unas gotas de dispersión de carbón en solución alcohólica de hidróxido de potasio, pero no observó ningún cambio.

Sumergió otro trozo de percal en la misma solución de acetato de cobre y, sin secar la tela, le agregó dispersión de carbón en solución alcohólica de hidróxido de potasio. Continuó humedeciendo la tela con agua y, al cabo de unos veinte minutos se formaron algunas partículas metálicas.

Mediante la misma técnica que los dos experimentos anteriores ensayó la reducción del plomo de una solución de acetato de plomo. El resultado fue similar: en ausencia de agua no se observó precipitación del metal. Pero con la tela humedecida continuamente con agua se formó plomo sobre su superficie.

En otra serie de experimentos, la Sra. Fulhame encontró que la solución de hidróxido de potasio en alcohol por sí sola, es decir, sin el carbón disperso, provoca la reducción del plomo, pero esta no es tan rápida ni tan intensa como cuando hay carbón presente.

Resultados análogos a los encontrados con la sal de plomo, los obtuvo empleando la misma técnica con soluciones de cloruro de estaño (II), nitrato de bismuto (III), cloruro de arsénico (III), tartrato de antimonio (III), sulfato de hierro (III), cloruro de cinc y nitrato de manganeso (II).

El precipitado de manganeso se oxidaba rápidamente por la acción del agua.

Para ejemplificar la acción del agua en estas reducciones con carbón y sustancias que contienen carbono, — alcohol, azúcar, goma arábiga, etc. — en sus composiciones y apreciar el rigor con el que trabajó la Sra. Fulhame, vale la pena transcribir estos experimentos:

EXP. 15. GOLD.

I evaporated a solution of gold in nitro-muriatic acid to dryness, and dissolved the salt in pure alcohol: the solution was poured into a phial carefully dried in hot sand, and rinsed with pure alcohol:

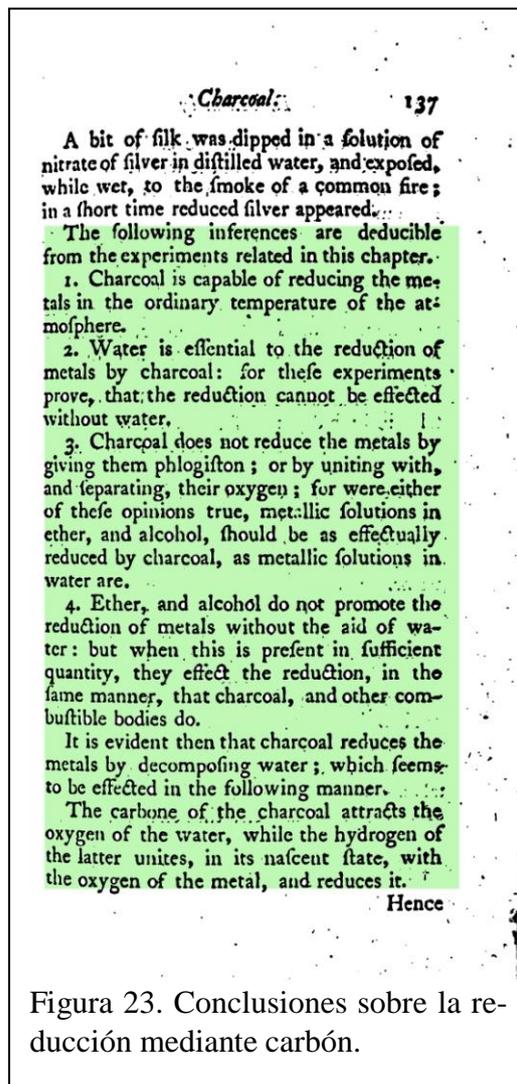


Figura 23. Conclusiones sobre la reducción mediante carbón.

the solution filled about $\frac{3}{4}$ of the phial, which was carefully corked, and though it was nine months exposed to the gray light, no films of reduced gold appeared.

Part of the same solution was poured into a phial, and diluted with water; films of reduced gold soon appeared.

EXP. 16. GOLD.

A phial half filled with a solution of gold in sulphuric ether was exposed nine months to the gray light; but no films of reduced gold were produced.

On a bit of silk, which was dipped in part of the same solution of gold, and exposed to the gray light, and kept with water, reduced gold appeared in the space of a few hours.

EXP. 17. GOLD.

I mixed an aqueous solution of gold with a solution of gum Arabic in distilled water, in such proportion as to prevent the solution from spreading in the silk.

With this solution I drew several stripes on a piece of silk, and exposed it to the gray light of a chamber: in some time the gold was reduced attended with blue and purple, colours.

Similar stripes were drawn on another piece of silk, which, after the stripes became sufficiently dry, was placed over the vapour of hot water; and in about fifteen minutes the gold was reduced in a beautiful manner.

This solution was applied to another bit of silk, which, after it became sufficiently dry, was placed between the leaves of a blank book, to exclude de action of the light; the gold, after some time, was reduced.

I found that small stripes, and spots, made with this solution, were reduced by breathing on them for some time.¹³⁹

¹³⁹ Experimento 15. Oro. Evaporé a sequedad una solución de oro en ácido nitro-muriático y disolví la sal en alcohol puro. La solución fue volcada en un frasco cuidadosamente secado sobre arena caliente y enjuagado con alcohol puro. La solución llenaba alrededor de $\frac{3}{4}$ del frasco, el que fue cuidadosamente tapado y a pesar de que estuvo nueve meses expuesto a la penumbra no apareció ninguna película de oro reducido.

Parte de la solución fue volcada en otro frasco y diluida con agua; pronto aparecieron películas de oro reducido.

Experimento 16. Oro. Un frasco lleno hasta la mitad con solución de oro en éter sulfúrico fue expuesto durante nueve meses a la penumbra, pero no se produjeron películas de oro.

Sobre un trocito de seda, que había sido sumergido parcialmente en la misma solución de oro y expuesto a la penumbra al mantenerlo con agua precipitó oro reducido al cabo de unas horas.

Experimento 17. Oro. Mezclé una solución acuosa de oro con una solución de goma arábica en agua destilada en una proporción tal como para prevenir que la solución se extienda sobre la seda.

Más que destacar la acción reductora de algunas sustancias ensayadas, goma arábica, éter, alcohol, el párrafo anterior nos muestra de qué manera la Sra. Fulhame cuidó los detalles experimentales como para no tener que plantearse “hipótesis ad hoc” ante la producción de un resultado negativo.

Mediante todos los ensayos descritos en este capítulo, la Sra. Fulhame corroboró que, además del hidrógeno, del fósforo, del azufre, de los sulfuros alcalinos, del sulfuro de hidrógeno, de la fosfina, se puede provocar la reducción de los metales mediante el carbón y otras sustancias que contienen el elemento carbono, trabajando en condiciones ambientales y no a temperaturas elevadas, como era la creencia general, y que en esas reducciones el agua actúa como catalizador. Ella cerró este capítulo como las siguientes afirmaciones:

The following inferences are deducible from the experiments related in this chapter.

1. Charcoal is capable of reducing the metals in the ordinary temperature of the atmosphere.
2. Water is essential to the reduction of metals by charcoal: for these experiments prove, that the reduction cannot be effected without water.
3. Charcoal does not reduce the metals by giving them phlogiston; or by uniting with, and separating, their oxygen; for were either of these opinions true, metallic solutions in ether, and alcohol, should be as effectually reduced by charcoal, as metallic solutions in water are.
4. Ether, and alcohol do not promote the reductions of metals without the aid of water: but when this is present in sufficient quantity, they effect the reduction, in the same manner, that charcoal, and other combustible bodies do.¹⁴⁰

A partir de estas conclusiones sugiere el mecanismo de la reacción de reducción de los metales mediante carbón.

It is evident then that charcoal reduces the metals by decomposing water; which seems to be effected in the following manner.

Con esta solución marqué varias tiras sobre una pieza de seda que expuse a la penumbra de una habitación: al cabo de un tiempo el oro se redujo acompañado por manchas de colores azul y púrpura. Sobre otra pieza de seda, tracé varias rayas similares y, después que las marcas quedaron suficientemente secas, fueron puestas sobre el vapor del agua caliente y, en unos quince minutos, el oro se redujo de una manera hermosa.

Se aplicó esta solución a otro pedacito de seda el que, luego de quedar suficientemente seco, fue colocado entre las hojas de un cuaderno, para excluir la acción de la luz. Al cabo de un tiempo, el oro se redujo.

Encontré que respirando sobre pequeñas tiras y manchas hechas con esta solución, se reducen al cabo de un tiempo.

¹⁴⁰ De los experimentos relatados en este capítulo se deducen las siguientes inferencias:

1. El carbón es capaz de reducir a los metales a la temperatura ambiente ordinaria.
2. El agua es esencial para la reducción de los metales por el carbón; ya que los experimentos prueban que la reducción no puede efectuarse sin el agua.
3. El carbón no reduce a los metales dándole flogisto o separando su oxígeno y uniéndose con él; ya que si alguna de estas opiniones fuese cierta, las soluciones metálicas en éter o en alcohol deberían reducirse en éter o en alcohol deberían reducirse por el carbón tan efectivamente como lo hacen las soluciones metálicas en agua.
4. Ni el éter ni el alcohol promueven la reducción de los metales sin la ayuda del agua. Pero cuando esta está presente en cantidad suficiente, ellos efectúan la reducción de la misma manera que el carbón y otros cuerpos combustibles lo hacen. (página 137).

The carbone of the charcoal attracts the oxygen of the water, while the hydrogen of the latter unites, in its nascent state, with the oxygen of the metal, and reduces it.

Hence it follows that the carbone is oxygenated by the oxygen of the water, and forms carbonic acid, while the metal is restored to its combustible state.¹⁴¹

Volvemos a mencionar que la hipótesis de que el hidrógeno del agua se une al oxígeno del metal, deriva de su aceptación de la hipótesis de Lavoisier según la cual todos los ácidos contienen oxígeno el que se encuentra unido a los metales en las sales. La hipótesis que formula la Sra. Fulhame, la apoya en una observación que Lavoisier atribuye a Philippe Gengembre, quien habría comprobado que al sumergir carbón en agua y mantenerlo durante un tiempo a la temperatura de 30 Reaumur, el agua se descompone lentamente formando “aire inflamable”. Curiosamente, la nota al pie que documenta esta aseveración dice: “Essay on Phlogiston, new Ed. by M. Kirwan, p. 61”. La observación de Gengembre la comenta Lavoisier en la página 67 de esa obra y es incorrecta: el carbón de alta pureza no descompone al agua a temperatura ambiente sino a temperaturas muy elevadas. El que rechaza esta afirmación es, precisamente, Richard Kirwan. En la página 61 de su “Essai sur le phlogistique” dice:

Un autre principe adopté par les partisans de la nouvelle théorie, & qui est réellement la base de tout leur système, est la décomposition de l'eau ; mais les défenseurs de l'ancienne doctrine n'ont pas regardé comme satisfaisantes les preuves qu'on en a données jusqu'ici. D'après la table de M. Lavoisier, l'eau devrait être décomposée par le charbon, au moins à la chaleur de l'ébullition, qui est plus que suffisante pour communiquer à la partie inflammable de l'eau, autant de chaleur spécifique qu'il lui en faut pour prendre l'état aériforme. Cependant, l'eau n'a pas encore été décomposée de cette manière, tandis que l'eau & le fer produisent du gaz inflammable à la température de l'atmosphère, quoique le fer, dans le système de M. Lavoisier, ait moins d'affinité avec le principe oxigène que le charbon n'en a avec ce même principe.¹⁴²

¹⁴¹ Es evidente, entonces, que el carbón reduce a los metales mediante la descomposición del agua, la que parece ser efectuada de la siguiente manera:

El carbono del carbón atrae al oxígeno del agua, mientras que el hidrógeno de esta última se une, en su estado naciente, con el oxígeno del metal y lo reduce.

De aquí se sigue que el carbono es oxigenado por el oxígeno del agua y forma ácido carbónico, mientras que el metal es restaurado a su estado combustible. (Páginas 137 – 138).

¹⁴² Otro principio adoptado por los partidarios de la nueva teoría y que, realmente, es la base de todo su sistema es la descomposición del agua; pero los defensores de la antigua doctrina no se ven satisfechos con las pruebas que se han dado hasta aquí. Según la tabla del Sr. Lavoisier, el agua debería ser descompuesta por el carbón, al menos al calor de la ebullición que es más que suficiente para comunicar a la parte inflamable del agua el calor específico que necesita para adquirir el estado aeriforme. Sin embargo, el agua no es descompuesta de esta manera. Mientras que el agua y el hierro producen gas inflamable a la temperatura ambiente, en el sistema del Sr. Lavoisier, el hierro tiene menos afinidad por el principio oxígeno que el carbón tiene por ese mismo principio.

Obviamente, la Sra. Fulhame sabía que el carbón reduce a los metales a temperaturas elevadas y para apoyar su teoría de que esta reducción se hace mediante la descomposición del agua cita una frase de Joseph Priestley

“I did not know, nor could believe the powerful attraction, that charcoal, or iron, appear to have for water; when they are intensely heated, they will find, and attract it in the midst of the hottest fire through any pores in the retort”.¹⁴³

Ahora, si de acuerdo a los experimentos realizados por ella, el agua es esencial para la reducción de los metales a bajas temperaturas y si, — además y tal como afirma Priestley — el agua está siempre presente cuando el carbón reduce a los metales a alta temperatura, a la Sra. Fulhame le resultó natural generalizar el mecanismo de la reacción de reducción de los metales por el carbón en presencia de agua y establecer una hipótesis de cómo actúa un catalizador.

“...it is manifest, that charcoal acts in the same manner in both these temperatures, and since water is easily, and instantly, decomposed by charcoal at a red heat, as the Antiphlogistians themselves allow; it clearly follows that their theory of metallic reduction is erroneous: for since the water is instantly decomposed by the charcoal, it is a necessary consequence, that its carbone must unite with the oxygen of the water, while the hydrogen of the latter unites, in its nascent state, with the oxygen of the metal, and reduces it, forming a new quantity of water equal to that decomposed: this new quantity of water may be decomposed in its turn: so that a thimble full of water would be sufficient to reduce any quantity of metal: provided the water were prevented from escaping, and time enough allowed”.¹⁴⁴

Más allá de la incorrección de afirmar que el hidrógeno del agua se combina, en su estado naciente, con el oxígeno del metal, el mecanismo de reacción es una hipótesis aceptable teniendo en cuenta los resultados experimentales y los conocimientos químicos de la época. Pero lo realmente

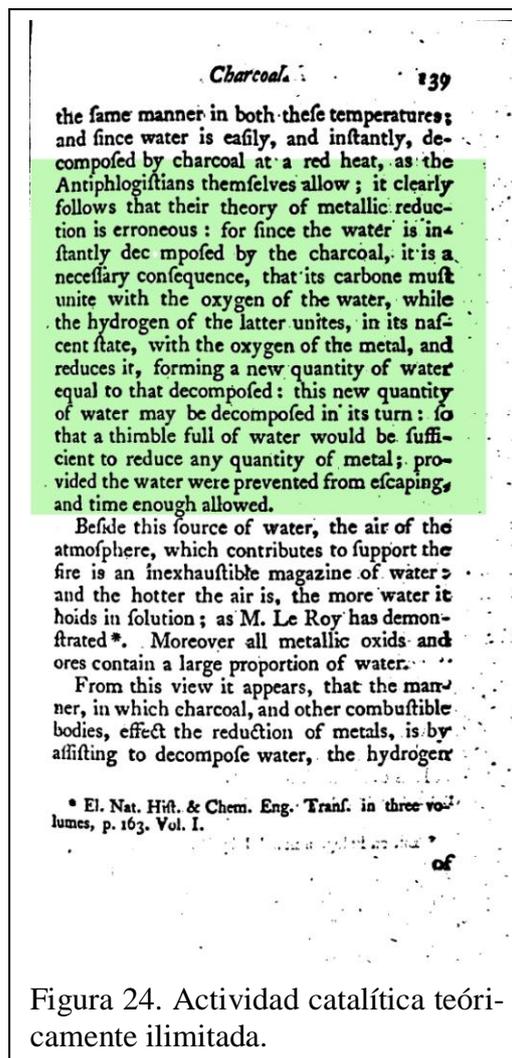


Figura 24. Actividad catalítica teóricamente ilimitada.

¹⁴³ No conocía ni podía creer las poderosas atracciones que el carbón y el hierro ejercen sobre el agua; cuando se los calienta intensamente encontrarán y atraerán al agua en el medio del fuego más caliente a través de los poros de la retorta. (*Phil. Trans*, 1785. Vol LXXV. p. 289).

¹⁴⁴ Es evidente que el carbón actúa de la misma manera a ambas temperaturas y como el agua se descompone fácilmente instantáneamente por el carbón al rojo, tal como los antiflogistonistas mismos conceden, se sigue claramente que su teoría sobre la reducción de los metales es errónea: ya que si el agua se descompone instantáneamente por el carbón, es una consecuencia necesaria que el carbón se una con el oxígeno del agua, mientras que el hidrógeno de esta última se une, en su estado naciente, al oxígeno del metal y lo reduce, formando una nueva cantidad de agua igual a la descompuesta, esta nueva cantidad de agua puede a su vez ser descompuesta de modo que un dedal lleno de agua podría ser suficiente para reducir cualquier cantidad de metal, suponiendo que se prevenga el escape del agua y que se disponga de tiempo suficiente. (Página 139).

sorprendente es la descripción de cómo actúa un catalizador, interviniendo en etapas intermedias de una reacción química y regenerándose continuamente para volver a intervenir en el proceso. La parte final “de modo que un dedal lleno de agua sería suficiente para reducir cualquier cantidad de metal, suponiendo que se prevenga el escape del agua y que se disponga de tiempo suficiente, sería adecuada para referirse a un catalizador en cualquier libro moderno de Química. Ya hemos mencionado el concepto de catalizador dado por Berzelius, — el inventor del término — y en la comparación, gana netamente la descripción de la Sra. Fulhame. Debería transcurrir un siglo para que otro químico, erudito y profesor titular de Química en una de las universidades más prestigiosas de Europa, diese una definición de catálisis tan ajustada como la de esta química aficionada.

En 1894, Friedrich Wilhelm Ostwald definiría catálisis como:

“Katalyse ist die Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorgangs durch die Gegenwart eines fremden Stoffes.”¹⁴⁵

Ostwald, que además de investigador, fue un especialista de la historia de la Química y editor de *Klassiker der exakten Wissenschaften* una serie de reimpresiones de obras importantes de físicos y químicos, recibió el Premio Nobel de Química 1909 por sus trabajos sobre catálisis. En su conferencia Nobel, mencionó el concepto de catalizador expresado por Berzelius y algunas reacciones catalíticas estudiadas por ese químico, pero parece no haber conocido la obra de la Sra. Fulhame ya que ni en ese discurso ni en sus obras la menciona.

Al final del capítulo la Sra. Fulhame puntualiza sus diferencias con las opiniones de los “antiflogistonistas”. Para ello recurre a la idea de reducción metálica expresada por Lavoisier

« ...On ne peut douter que le charbon à une chaleur rouge n'enlève l'oxigène à toutes les substances métalliques; c'est, un fait qui ne paroît souffrir aucune exception, & sur lequel est fondée toute la théorie de la réduction métallique;... »¹⁴⁶

A esta afirmación, la Sra. Fulhame replica

But the experiments in this essay demonstrate, that this assertion is erroneous in every instance of metallic reduction; for so far is it from being true, that charcoal takes oxygen from all metallic substances, that it never does so in one single instance; since its carbone always unites with the oxygen of the water, the hydrogen of which unites immediately to the oxygen of the metal, and reduces it.¹⁴⁷

Luego, la Sra. Fulhame analiza la continuación del texto de Lavoisier

¹⁴⁵ Catálisis es la aceleración de un proceso químico lento por la presencia de un material extraño. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1894**, 15, 705.

¹⁴⁶ “No se puede dudar que el carbón, a un calor rojo, toma oxígeno de todas las sustancias metálicas y este es un hecho que no puede sufrir excepción alguna y sobre el cual está fundada toda la teoría de la reducción metálica ...” **Lavoisier, A.L.** en *Essay sur le Phlogistique*; Paris. (1788) p. 67.

¹⁴⁷ Pero los experimentos en este ensayo demuestran que esta afirmación es errónea en todos los casos de reducción metálica, pero tan lejos es de ser cierto que el carbón toma oxígeno de todas las sustancias metálicas que nunca hace eso en una sola instancia; ya que su carbono siempre se une con el oxígeno del agua y el hidrógeno del agua se une inmediatamente al oxígeno del metal y lo reduce. (página 140).

« ...mais cette action du charbon sur l'oxigènè, cette propriété qu'il a de l'enlever aux substances métalliques n'est pas aussi forte à froid qu'à une chaleur rouge, puisque nous ne connoissons aucune révivification métallique qui s'opère à froid par le charbon... ». ¹⁴⁸

A lo que ella responde:

It is evident that this mode of reasoning is no longer of any weight; since charcoal does reduce metals in the ordinary temperature of the atmosphere. ¹⁴⁹

y da varias razones por las que, a altas temperaturas, el carbón es un reductor de metales más potente que otras sustancias reductoras. Entre ellas hay una que vale la pena mencionar:

Another reason of the superior power of charcoal in metallic reduction is, that it forms a volatile elastic fluid with the oxygen of the water, which flies off, and consequently does not react on the metal, or disturb or impede, by its presence, the action of the reducing powers: advantages that phosphorus, or any other combustible substance which forms a fixed acid, that reacts on the metal, can never possess. ¹⁵⁰

Intuitivamente, la Sra. Fulhame está aplicando el principio (o regla) de Le Châtelier – Braun¹⁵¹, según el cual, cuando en un sistema en equilibrio se modifica alguno de los factores que lo determinan — presión, temperatura, concentración de sustancias, etc., — el sistema evoluciona espontáneamente, en la medida de lo posible, en el sentido de anular dicho efecto y llegar a un nuevo estado de equilibrio. En este caso, la reducción de los metales mediante carbón aventaja a otros reductores debido a que se libera dióxido de carbono, por lo que el sistema tiende a restituir el equilibrio reduciendo mayor cantidad de metal.

§ 20. La reducción de metales por acción de la luz

El capítulo VIII del libro está dedicado a la acción reductora de la luz sobre diversos metales. Para comprobar el efecto de la luz sobre las soluciones de sales de metales, Fulhame realizó una variedad de experimentos.

Disolvió oro en agua regia y sumergió en esa solución un trozo de seda. Luego retiró la tela y la suspendió de un hilo sobre el agua contenida en un frasco. Tapó el frasco con un corcho y, pa-

¹⁴⁸ “... pero esta acción del carbón sobre el oxígeno, esta propiedad que él tiene de tomarlo de de las sustancias metálicas, no es tan fuerte en frío que ante un calor rojo, ya que nosotros no conocemos ninguna revivificación de un metal por el carbón que se opere en frío”. Lavoisier, A.L. en *Essay sur le Phlogistique*; Paris. (1788), p. 67.

¹⁴⁹ Es evidente que este modo de razonar ya no tiene peso ya que el carbón reduce a los metales a la temperatura ambiente. (Páginas 140 – 141).

¹⁵⁰ Otra razón para el poder superior del carbón en las reducciones metálicas es que forma un fluido elástico volátil con el oxígeno del agua, el cual se desprende y, consecuentemente, no reacciona con el metal o molesta o impide por su presencia la acción de sus poderes reductores; ventajas que el fósforo u otra sustancia combustible que forma un ácido fijo que reacciona sobre el metal, no puede poseer nunca. (Página 141).

¹⁵¹ Que recién sería enunciado en forma independiente en 1884 por Henry Louis Le Châtelier y Karl Friedrich Braun.

ra prevenir la acción de la luz, lo cubrió con una tela negra y lo colocó en una habitación oscura durante tres meses, no pudiendo apreciar precipitación de oro metálico. Extrajo la tela del frasco y volcó sobre ella solución de fósforo en éter y, al humedecer la tela con agua, precipitó oro metálico.

Repitió el experimento empleando una solución de nitrato de plata. Resguardada de la acción de la luz, la tela, al cabo de tres meses la tela no evidenció precipitación de plata metálica. En cambio, húmeda y expuesta a la luz, depositó el metal cuando le agregó solución de fósforo en éter.

A partir de estos ensayos concluyó:

Hence it appears, that water alone has not the power of reducing metals in the ordinary temperature of the atmosphere.¹⁵²

En otro ensayo, sumergió un trozo de seda en una solución de cloruro áurico y lo secó calentándolo suavemente. Una vez seco, lo colocó sobre una ventana para que quedase expuesto a los rayos del sol. Al cabo de dos días, los bordes de la tela comenzaron a adquirir un color púrpura que se fue haciendo más intenso y al quinto día pudo observar unas pequeñas partículas de oro en la cara de la tela que enfrentaba a la luz solar. Continuó exponiendo la tela a la luz solar hasta que al cumplirse los tres meses dio por concluido el experimento. El número de partículas de oro había aumentado pero no en forma considerable. Para comprobar que esta precipitación se debía a la humedad atmosférica, realizó otro experimento: sumergió un trozo de seda en la misma solución de oro, secó la tela cuidadosamente y la suspendió en un frasco de cristal que contenía carbonato de potasio. Tapó el frasco con un tapón de corcho y, para asegurarse que la humedad ambiente no iba a actuar sobre la tela, cubrió el tapón de corcho con cera. Antes de exponer el frasco a la acción de la luz, lo mantuvo durante 24 horas en una habitación oscura, tiempo que consideró suficiente para que el carbonato de potasio pudiera absorber toda la humedad del interior del recipiente. Colocó el frasco sobre el alfeizar de una ventana de modo que la luz solar incidiese sobre una de las caras de la tela y lo mantuvo así durante 88 días observándolo continuamente pero no observó ningún vestigio de oro metálico.

Sumergiendo otro trozo de seda en la misma solución de cloruro áurico y luego secándolo mediante calentamiento suave lo suspendió en un frasco de cristal que contenía carbonato de potasio anhidro. Tapó el frasco de la misma manera y lo cubrió con una tela de color negro, dejándolo en una habitación oscura durante el mismo lapso de 88 días. Sacó ambos trozos de seda y les aplicó a ambos solución de fósforo en éter. En cuanto humedeció ambos trozos con agua, precipitó oro metálico en forma abundante.

Sumergió otra pieza de seda en la misma solución de cloruro áurico y la colocó sobre un plato de porcelana exponiéndola a la luz solar. Humedeciendo moderadamente la tela, al cabo de unos

¹⁵² Por lo tanto, parece que el agua sola no tiene la propiedad de reducir los metales a temperatura ambiente. (Página 143).

quince minutos comenzó a precipitar oro y transcurrida una hora toda la tela se cubrió con una capa de oro metálico.

Para comprobar si en solución alcohólica obtenía resultados similares a los que se produjeron en solución acuosa, empapó un trozo de seda en una solución de cloruro áurico en alcohol y lo expuso a los rayos solares de la misma manera que lo había hecho en el ensayo descrito en el párrafo anterior. Pero al cabo de una hora, no observó ningún cambio. Continuó humedeciendo la tela con alcohol y recién al tercer día de exposición al sol observó que en ciertas partes de la tela el color viraba a un púrpura muy tenue y la precipitación de una pequeña cantidad de oro. La reducción así producida, la adjudicó a la humedad del ambiente y al agua que acompaña al alcohol.

En otro de sus experimentos, sumergió un trozo de seda en solución de nitrato de plata, lo extrajo y lo secó al calor suave y lo expuso a los rayos solares durante casi 3 meses. Observó que, a medida que transcurría el tiempo, la tela se iba cubriendo de partículas de plata metálica. De ese resultado experimental se formuló la hipótesis que la precipitación de la plata se debía a que la tela absorbía humedad del aire. Para contrastar la hipótesis, sumergió otro trozo de seda en la misma solución de nitrato de plata y lo secó en la oscuridad, notando que la seda conservaba su color blanco. Suspendió la tela en un frasco conteniendo carbonato de potasio previamente desecado y luego de taparlo con un corcho, selló la boca del frasco con cera y lo mantuvo en la oscuridad durante 24 horas para que la sal absorbiese toda la humedad del aire en el interior del frasco. Luego colocó el frasco en una ventana de forma que recibiese la luz solar y lo mantuvo durante casi 3 meses. Al cabo de ese tiempo, la tela mostró una débil coloración marrón que casi no se notaba si se observaba al trasluz. Suponiendo que la absorción de humedad por el carbonato de potasio no había sido completa, modificó el experimento y, en vez de utilizar solución acuosa de nitrato de plata, preparó una solución de nitrato de plata, previamente fundido, en alcohol. Sumergió otro trozo de seda en esta solución y luego de retirarlo lo secó cuidadosamente y lo suspendió en un frasco de cristal que contenía ácido sulfúrico concentrado de modo que le borde de la tela estuviese muy próximo a la superficie del ácido. Para evitar la acción de la luz sobre la sal de plata, pegó un trozo de papel negro sobre la parte lateral del frasco, tapó el recipiente con un corcho y selló con cera la boca del mismo. Para que el ácido sulfúrico absorbiera toda la humedad y evitar la acción de la luz, mantuvo el frasco en la oscuridad durante 24 horas. Al cabo de ese lapso, colocó el frasco sobre el alféizar de una ventana para que reciba la luz solar y lo mantuvo allí durante algo más de 3 meses. Transcurrido ese tiempo, observó que la tela no había sufrido ningún cambio manteniendo un perfecto color blanco. Para constatar que el nitrato de plata embebido en la seda podía experimentar reducción, retiró la tela del frasco y la cortó en dos partes. Una de ellas la sumergió en agua, y le agregó solución de fósforo en éter, observando la inmediata precipitación de plata. La otra la expuso a la humedad del ambiente, notando que en algunas partes aparecían manchas oscuras indicando una reducción parcial.

Mediante sus experimentos, corroboró que la luz puede reducir algunos metales de sus compuestos pero que esa reducción no ocurre sin la ayuda del agua. Los resultados empíricos mostraron que esa reducción no ocurre en presencia de alcohol, como se deduciría de la teoría del flogisto, ni que la luz se combina con el oxígeno unido al metal, como se deduciría de la teoría de Lavoisier, por lo que la Sra. Fulhame concluyó:

The experiments detailed in this Chapter, prove beyond de power of contradiction,

1. That water is essential to the reduction of metals by light: for these experiments demonstrate, that the reduction can not take place without water, and that it is always in proportion to the quantity of that fluid present.
2. That light do not reduce metals by giving them phlogiston, as Messrs. Macquer and Scheele supposed, for were this opinion true, light should reduce them without the aid of water, as well with alcohol as with water.
3. Light does not reduce metals by fusing and expelling their oxygen, as the antiphlogistians imagine, for were this its mode of agency, the reduction should happen without the assistance of water, and as well with alcohol as with water.
4. Light is a combustible body, for it acts like hydrogen, phosphorus, sulphur and charcoal, in the reductions of metals.¹⁵³

Debemos notar que en la concepción de Lavoisier, la luz es un elemento material, prácticamente imponderable, es decir, imposible de pesar en la práctica. La Sra. Fulhame adhirió al concepto de elemento de Lavoisier y a su lista de elementos, así como a su teoría de las afinidades — lo que formaba parte del paradigma científico en la década de 1790. Esa concepción la lleva a elaborar un mecanismo de reacción para la reducción de los compuestos de metales mediante la luz según el cual este “elemento” descompone el agua e, inclusive, “explicar” como se produce tal descomposición:

Since water then is essential to the reduction of metals by light, and since light does not reduce metals by giving them phlogiston, nor by fusing, and expelling their oxygen, it follows, that the water is either decomposed, or that it unites with metallic earths, and constitutes, their phlogiston, or that it unites with, and separates their oxygenous principle. But as the two last suppositions are inadmissible, it is obvious that light reduces the metals by decomposing water.

After explaining the manner in which other combustible bodies reduce the metals by decomposing water: it will not be difficult to explain how light too produces the same effect.

But in order to facilitate the explanation, it must be premised,

¹⁵³ Los experimentos detallados en este Capítulo prueban, más allá del poder de contradicción:

1. Que el agua es esencial para la reducción de los metales mediante la luz, ya que estos experimentos prueban que la reducción no puede tener lugar sin el agua, y que es siempre proporcional a la cantidad de ese fluido presente.
2. Que la luz no reduce a los metales dándoles flogisto, como supusieron los Sres. Macquer y Scheele, ya que si esta opinión fuese cierta, la luz los reduciría también sin la ayuda del agua o tan bien con alcohol como con agua.
3. La luz no reduce a los metales fundiéndolos y expulsando su oxígeno como imaginan los antiflogistonistas, ya que si este fuese su modo de acción, la reducción ocurriría sin la asistencia del agua y/o tan bien con alcohol como con agua.
4. La luz es un cuerpo combustible, ya que actúa como el hidrógeno, el fósforo, el azufre y el carbón en la reducción de los metales. (Páginas 152 – 153).

1. That it is a law of attraction, that, when any body is deprived, to a certain degree, of another, for which it has a strong affinity, the attraction of the former for the latter is much increased.
2. That light has a strong attraction for oxygen, or the base of the vital air.
3. That when oxygen is condensed, and fixed in any substance, it contains much less light and caloric, than it does in the gaseous state.
4. That the oxygenous principle exists in water in this condensed state, and consequently has a strong attraction for light.

Therefore, when light reduces the metals, it attracts the oxygen of the water, while the hydrogen of the latter unites, in its nascent state, to the oxygen of the metal, and reduces it, forming at the same time a quantity of water equal to that decomposed.

Hence it follows, that the light is oxygenated, and changed into vital air, while the metal is restored to its combustible state.¹⁵⁴

Analizadas desde las concepciones contemporáneas, las “premisas” aceptadas y expresadas por la Sra. Fulhame, acerca de “la ley de la atracción” o que “la luz tiene una fuerte atracción por el oxígeno” pueden parecer muy desacertadas. Pero en esa época se admitía que el “aire vital” era una sustancia compuesta, formada por el “principio oxígeno”, la luz y el calórico y que estos elementos se atraían fuertemente debido a sus respectivas afinidades¹⁵⁵, por lo que resultaba coherente pensar que cuando la luz actuaba sobre una solución acuosa atraía al oxígeno del agua permitiendo que el hidrógeno provocase la reducción del compuesto oxigenado. Por supuesto, si este fuera el caso, la luz que incide sobre el agua de los ríos, lagos, mares y océanos, provocaría la reducción de todas las especies metálicas disueltas.

¹⁵⁴ Dado que el agua es esencial para la reducción de los metales por la luz y dado que la luz no reduce a los metales dándoles flogisto ni fundiéndolos y expulsando su oxígeno, se sigue que o el agua se descompone o se une con las tierras (óxidos) metálicas constituyendo su flogisto o que se une con el principio oxígeno y lo separa (del metal). Pero como estas dos últimas suposiciones son inadmisibles, es obvio que la luz reduce a los metales mediante la descomposición del agua.

Después de explicar la manera según la cual otros cuerpos combustibles reducen a los metales, no será difícil explicar cómo la luz produce el mismo efecto. Pero, a fin de facilitar la explicación debe aceptarse:

1. Que es una ley de la atracción que cuando, en cierto grado, un cuerpo es privado de otro por el cual tiene una afinidad fuerte, la atracción del primero por el último se incrementa mucho.
2. Que la luz tiene una fuerte atracción por el oxígeno, o la base del aire vital.
3. Que cuando el oxígeno se condensa y se fija en alguna sustancia (cuando se encuentra combinado) contiene menos luz y calórico que los que tiene en el estado gaseoso.
4. Que el principio oxígeno existe en el agua en este estado condensado y, consecuentemente, tiene una gran atracción por la luz.

Por lo tanto, cuando la luz reduce a los metales, atrae al oxígeno del agua, mientras que el hidrógeno de esta última se une, en su estado nascente, al oxígeno del metal y lo reduce formando, al mismo tiempo, una cantidad de agua igual a la descompuesta.

De aquí se deduce que la luz se oxigena y se convierte en aire vital mientras que el metal es restaurado a su estado combustible. (Páginas 153 – 154).

¹⁵⁵ Cfme. **Lavoisier, A. L.**; (1789): *Traité élémentaire de chimie*. Chapitre VII: De la décomposition du gaz oxygène par les métaux, et de la formation des oxydes métalliques, p.65 y ss.



Figura 25. Conclusiones sobre la reducción de metales mediante la luz

§ 21. Reducción de los metales mediante ácidos

En el capítulo IX de su libro, la Sra. Fulhame describió los experimentos que trataban de evidenciar el comportamiento de los ácidos sobre soluciones de sales metálicas.

Mezcló un “dram”¹⁵⁶ de solución acuosa de nitrato de plata con media onza de vinagre observando la inmediata formación de un precipitado (acetato de plata, $Kp_{Ag}CH_3COO$: $1,94 \times 10^{-3}$). Colocó el precipitado sobre un filtro y lo lavó con agua destilada recogiendo el filtrado en un frasco de cristal. Al cabo de unos meses, el frasco se había recubierto interiormente de plata. En cambio, al emplear ácido acético destilado, en vez de vinagre, no se observó la reducción de la plata. (El vinagre es una solución acuosa de ácido acético al 5% que se obtiene por fermentación oxidativa de alcohol etílico proveniente de distintas fuentes, vino, manzana, cebada, etc., mediante un género de bacterias llamadas *acetobacter*, por lo que en esa solución suele haber, además de las bacterias, pequeñas concentraciones de alcohol y de acetaldehído, sustancias que son reductoras para los cationes Ag^+). La propia autora reconoce que el ácido acético destilado no provoca la reducción)

¹⁵⁶ “dram” medida escocesa equivalente a 1,77g.

Disolvió mineral de platina en agua regia y evaporó a sequedad. Al disolver el residuo en agua destilada observó la formación de partículas metálicas blancas. (El mineral de platina contiene además de platino, hierro, cobre y otros elementos, siendo alguno de ellos los responsables de la reducción y no el ácido clorhídrico)

En otro experimento, hizo reaccionar estaño con ácido clorhídrico (se forma una solución de cloruro de estaño (II) y se desprende hidrógeno). Luego evaporó a sequedad y al disolver el residuo ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en agua destilada, comenzaron a formarse pequeñas partículas de estaño y al cabo de algunas horas, la superficie se cubrió con una fina película de estaño. (El agregado de agua provoca un gradiente de concentración que transforma al sistema en una "pila de concentración" reduciendo parte de los cationes Sn^{2+} al estado metálico. De modo que no es el ácido clorhídrico el que provoca la reducción, basta volcar cuidadosamente una solución diluida de cloruro de estaño (II) sobre una solución concentrada de la misma sustancia y agregar una minúscula cantidad de estaño para que la reducción se produzca¹⁵⁷).

Habiendo leído que Tobern Bergman afirmó que el mercurio calcinado se reduce por digestión en ácidos pero que la causa no había sido aún suficientemente explorada, quiso investigar la acción de los ácidos sobre el precipitado *per se* (óxido de mercurio (II)) Para ello, hizo reaccionar ese óxido con ácido clorhídrico en un baño de arena caliente. Cuando prácticamente todo el cloruro de hidrógeno se evaporó le agregó agua destilada, observando el depósito de pequeñas gotas de mercurio (El cloruro de mercurio (II) se hidroliza según $\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HgO} + 2 \text{HCl}$, y por acción del calor, el óxido de mercurio (II) formado se descompone: $2 \text{HgO} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{O}_2$. De modo que no es el ácido clorhídrico el que causa la reducción).

En otro experimento evaporó a sequedad, en un baño de arena, una solución de nitrato de mercurio (II) en ácido nítrico y luego le agregó agua destilada observando la precipitación de mercurio. (Por encima de los 25 °C, el nitrato de mercurio (II) se hidroliza en presencia de agua formando inicialmente una sal básica $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HgO} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ que por un exceso de agua forma el óxido de mercurio (II), el que por acción del calor se descompone produciendo mercurio. De modo que no es el ácido nítrico el que causa la reducción).

Para investigar si con el óxido de arsénico (III) obtenía un resultado similar al obtenido con óxido de mercurio (II) digirió ese óxido con ácido clorhídrico calentando la solución hasta que el ácido

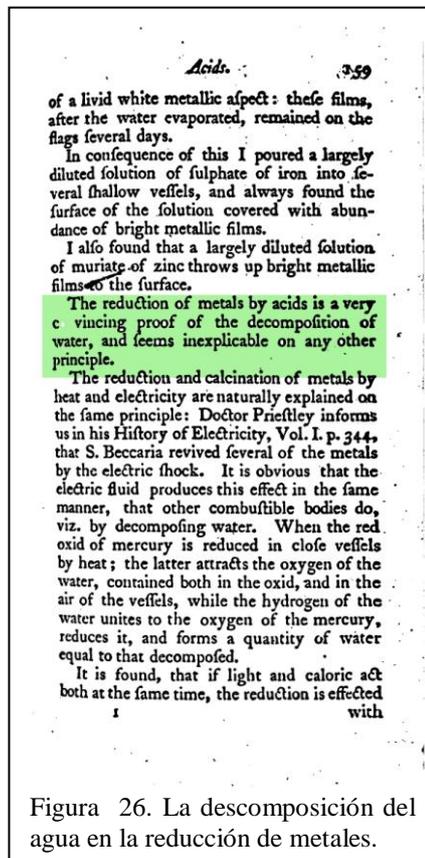


Figura 26. La descomposición del agua en la reducción de metales.

¹⁵⁷ Cfme. Partington, J. R., (1921): *A Text-book of Inorganic Chemistry for University Students*, MacMillan & Co. London. p. 887.

se evaporó dejando una masa viscosa de color grisáceo. Luego de enfriarla, le agregó agua destilada lo que produjo un olor desagradable la formación de algunas partículas de arsénico que rápidamente perdieron su brillo por su exposición al aire. (El ácido clorhídrico forma cloruro de arsénico (III) con el óxido de arsénico (III) según: $6 \text{HCl} + \text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{AsCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. El cloruro de arsénico (III) es un líquido aceitoso incoloro que se hidroliza aún con la humedad del ambiente y rápidamente por acción del agua formando inicialmente un cloruro básico de arsénico, $\text{AsCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AsCl}(\text{OH})_2$, y con exceso de agua forma ácido arsenioso: $\text{AsCl}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3$. Si se deshidrata el ácido arsenioso se regenera el óxido de arsénico (III). De modo que el agregado de agua destilada a que se refiere la Sra. Fulhame, no podría provocar la reducción del metal, a menos que en el material de partida estuviese impurificado con compuestos de metales fácilmente oxidables, como por ejemplo, de hierro. En este caso, se podría producir una reacción del tipo $3\text{Fe}^{2+} + \text{As}^{3+} \rightarrow 3\text{Fe}^{3+} + \text{As}$.

También investigó la acción de ácidos sobre el dióxido de manganeso. Para ello, en una fuente de porcelana disolvió dióxido de manganeso en ácido nítrico. Colocó la fuente sobre un baño de arena caliente y le agregó un poco de azúcar, observando la formación de un precipitado metálico de manganeso. (El dióxido de manganeso es un oxidante enérgico que en medio ácido se reduce a Mn^{2+} y aún a Mn. En el caso de precipitación de Mn, la reacción sería: $12\text{MnO}_2 + \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5 \rightarrow 12\text{Mn} + 12\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. El ácido nítrico empleado, favorece la reacción pero no es ni reactante ni producto. Sólo provee un mecanismo para que el dióxido de manganeso oxide al azúcar reduciéndose a manganeso metálico. De modo que la sustancia reductora no es el ácido sino el azúcar).

Cuando colocó el recipiente que contenía dióxido de manganeso disuelto en ácido nítrico en un baño de arena caliente y le agregó solución diluida de sulfato de hierro (II) también se produjo la precipitación de manganeso (La reacción puede representarse: $\text{MnO}_2 + 4 \text{HNO}_3 + 4 \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn} + 4 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{NO}_3^- + 2 \text{H}_2\text{O}$. En este caso, el ácido nítrico interviene como reactante, pero quien reduce al manganeso es el ion Fe^{2+}).

Sobre la base de sus resultados experimentales, la Sra. Fulhame expuso como conclusión:

The reduction of metals by acid is a very convincing proof of the decomposition of water, and seems inexplicable on any other principle.¹⁵⁸

Si bien es correcto que el agua interviene en estas reducciones, los ácidos que figuran en estos experimentos no son los que reducen a los metales.

§ 22. La oxidación de las sustancias combustibles

En el último tramo de su desarrollo experimental, la Sra. Fulhame trató de demostrar que el agua no sólo es esencial para la reducción de los metales sino que también interviene en diversos

¹⁵⁸ La reducción de los metales por los ácidos es una prueba muy convincente de la descomposición del agua y parece inexplicable sobre la base de cualquier otro principio. (Página 159).

procesos de oxidación. Al respecto escribió:

That water is also decomposed in every instance of oxygenation, and that the oxygen of water alone oxygenates combustible bodies, will appear from the following observations.¹⁵⁹

En primer término analizó la controversia entre Richard Kirwan y Claude Louis Berthollet, mantenida a través de los artículos de “Essai sur le Phlogistique et la constitution des acides”, referida a la contracción de volumen que acompaña a la conversión del óxido nítrico, (NO), — gas obtenido por descargas eléctricas en aire — en ácido nítrico, (HNO₃), que es líquido en condiciones ambientales. Mientras que el primero sostenía que el óxido nítrico contiene hidrógeno (que él identificaba con el flogisto) el que se uniría con el oxígeno formando agua, el segundo sostenía que la disminución del volumen se debe a la combinación del mercurio (!) con el oxígeno existente en el gas.

Con una buena cuota de lógica, la Sra. Fulhame sostuvo que el ácido nítrico no podría formarse con más oxígeno que el que se encuentra presente en el óxido nítrico, a menos que intervenga el oxígeno del agua que acompaña a ese gas. Por ello, resultaría obvia la descomposición del agua que, según ella, ocurriría de la siguiente manera:

The electric spark diminishes the attraction of the constituent principles of the water for each other; hence the azote of the gas unites with the oxygen of the water, while the hydrogen of the latter combines with the oxygen of the gas, and thus water and nitrous acid are formed.¹⁶⁰

Supuso también — erróneamente — que la combustión del hidrógeno y el oxígeno se debía al vapor de agua que acompañaría a esos gases, llegando a postular que la misma no ocurriría si los gases estuviesen secos.

Indeed is obvious, that, if these airs contained no water, they could never be burned: for since they are already saturated with light, and caloric, they can have no attraction for any additional quantity of these fluids, and consequently can suffer no other change from the light, or caloric, of a glowing body, than a greater degree of expansion, and therefore could never unite.¹⁶¹

En cuanto a la oxidación del fósforo, se apoyó en la afirmación de Bergman, quien en 1775 encontró que

“In vital air, without the aid of external heat, phosphorus is consumed very slowly, and scarce at

¹⁵⁹ Que el agua es descompuesta en cada instancia de la oxidación y que el oxígeno del agua, por sí solo, oxida a los cuerpos combustibles surgirá de las siguientes observaciones. (Página 161).

¹⁶⁰ La descarga eléctrica disminuye la atracción mutua de los principios constituyentes del agua, de aquí que el nitrógeno del gas se une con el oxígeno del agua, mientras que el hidrógeno de esta última se combina con el oxígeno del gas y, de esta manera, se forma agua y ácido nítrico. (Página 163).

¹⁶¹ Efectivamente, es obvio que si los gases no contienen agua, jamás podrían quemarse ya que al estar saturados con luz y calórico, no podrían atraer ningún cantidad adicional de esos fluidos y, consecuentemente, no podrían sufrir otro cambio mediante la luz y el calórico de un cuerpo radiante, que un mayor grado de expansión y, por lo tanto, nunca se podría unir. (Página 164 – 165).

all, unless water be present”¹⁶².

Por ello, la Sra. Fulhame postuló:

Hence the weight of the acid formed is equal to the weights of the oxygen gas, and phosphorus consumed, and the light and caloric, which appear during the combustion, are restored to their combustible state. [...] Therefore the phosphorus does not unite to the oxygen of the vital air as M. Lavoisier supposes, but to the oxygen of the water contained in the oxygen gas.¹⁶³

Por analogía, para la oxidación del azufre propuso un mecanismo de reacción similar:

When sulphur is burned in vital air, it attracts the oxygen of the water, and forms sulphuric acid, while the hydrogen of the water attracts the oxygen of the gas, and forms a quantity of water equal to that decomposed: the light and caloric are at the same time restored to their combustible state.

The sulphur then does not unite with the oxygen of the vital air, as the Antiphlogistians imagine, but with the oxygen of the water contained in that gas.¹⁶⁴

Esto lo afirmó sobre la base de que los fabricantes de ácido sulfúrico, acostumbraban a rociar al azufre con agua antes de su combustión.

También consideró que en la combustión del carbón, el mecanismo de reacción es similar: el carbono reaccionaría con el oxígeno del agua y el hidrógeno de esta última se uniría a una parte del oxígeno del aire:

That water is decomposed in every instance of combustion, is further proved by attending to what passes during the burning of a common fire: the carbone of the fuel combines with the oxygen of the water, and forms carbonic acid, while the hydrogen of the water unites partly with the oxygen, and partly with the azote of the atmosphere, and forms water, and the ammonia which abounds in soot.¹⁶⁵

¹⁶²En el “aire vital” (oxígeno) el fósforo se consume muy lentamente y ni siquiera algo, a menos que haya agua presente. **Bergman, T. O.; (1775): *Dissertation on Elective Attraction*, p. 213.**

¹⁶³De ahí que le peso del ácido formado es igual a los pesos del oxígeno gaseoso y del fósforo consumido y que la luz y el calórico que aparecen en la combustión son restaurados a su estado combustible. [...] Por lo tanto, el fósforo no se une al oxígeno del aire vital, como supone el Sr. Lavoisier, sino al oxígeno del agua contenido en el aire vital. (Página 165).

¹⁶⁴Cuando se quema azufre en aire vital atrae al oxígeno del agua (presente en el aire) y forma ácido sulfúrico mientras que el hidrógeno del agua atrae al oxígeno del gas y forma una cantidad de agua igual a la descompuesta, al mismo tiempo, la luz y el calórico son restaurados al estado combustible.

El azufre, entonces, no se une al oxígeno del aire vital, como imaginan los antiflogistonistas, sino con el oxígeno del agua contenido en ese gas. (Página 166).

¹⁶⁵Que el agua es descompuesta en cada combustión se prueba observando lo que sucede durante la combustión de un “fuego común”; el carbono del combustible se combina con el oxígeno del agua mientras que el hidrógeno del agua se une en parte con el oxígeno y en parte con el nitrógeno del aire atmosférico y forma agua y amoníaco, el que abunda en el hollín. (Páginas 166 – 167).

Esta última afirmación se debe a la creencia de que el carbón mineral era una sustancia pura y no una mezcla de una enorme cantidad de sustancias entre las cuales hay especies nitrogenadas, por lo que la única explicación a la formación de compuestos nitrogenados durante la combustión era que el nitrógeno combinado en los productos provenía del aire.

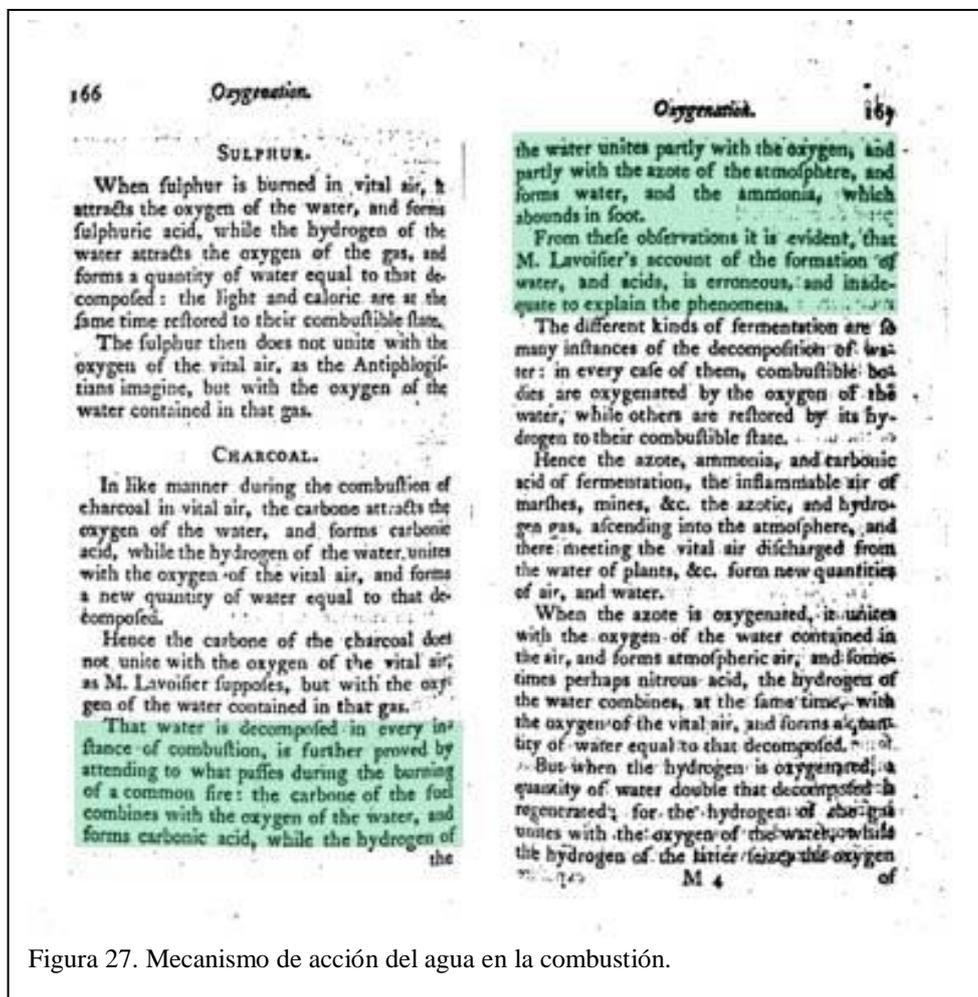


Figura 27. Mecanismo de acción del agua en la combustión.

La Sra. Fulhame fue más allá de las hipótesis acerca de la intervención del agua en las oxidaciones que se producen en un laboratorio, para extender su teoría a los procesos de fermentación. Para explicar el hecho de que la fermentación sólo ocurre en medio acuoso propuso:

The different kinds of fermentation are so many instances of the decomposition of water: in every case of them, combustible bodies are oxygenated by the oxygen of the water, while others are restored by its hydrogen to their combustible state.¹⁶⁶

También extendió su propuesta a la producción de diversas sustancias durante los fenómenos

¹⁶⁶ Las diferentes clases de fermentación son diversas instancias de la descomposición del agua: en cada uno de esos casos los cuerpos combustibles se oxigenan por el oxígeno del agua mientras que otros son restaurados, por el hidrógeno, a su estado combustible.

atmosféricos

Hence the azote, ammonia, and carbonic acid of fermentation, the inflammable air of marshes, mines, &c., the azotic, and, and hydrogen gas, ascending into the atmosphere, and there meeting the vital air discharged from the water of plants, &c., from new quantities of air, and water.

When the azote is oxygenated, it unites with the oxygen of the water contained in the air, and forms atmospheric air, and sometimes perhaps nitrous acid, the hydrogen of the water combines at the same time with the oxygen of the vital air, and forms a quantity of water equal to that decomposed.¹⁶⁷

También llegó a dar una explicación original (y equivocada) sobre la producción de la lluvia, los truenos y los rayos:

But when the hydrogen is oxygenated, a quantity of water double than the decomposed is regenerated, for the hydrogen of the gas unites with the oxygen of the water, while the hydrogen of the latter seizes the oxygen of the vital air: and thus a quantity of water double than the decomposed is formed, and that part of it which the atmosphere cannot suspend descends in the form of rain.

When these decompositions are rapid, the phenomena of thunder and lightning appear.¹⁶⁸

Basándose sobre los trabajos de Joseph Priestley¹⁶⁹ extendió su hipótesis acerca de la intervención del agua a los procesos de respiración animal:

The breathing of fishes is a striking proof of the decomposition of water in respiration.

For this view of the formation of our atmosphere I am indebted to a friend well acquainted with the experiments related in this essay, and also for the application of the opinion which I venture to advance, to the respiration of animals.¹⁷⁰

La Sra. Fulhame, también extendió su teoría de la descomposición del agua al fenómeno de la vegetación:

¹⁶⁷ Por lo tanto, el nitrógeno, el amoníaco y el dióxido de carbono de la fermentación, el hidrógeno de los pantanos y las minas, etc., ascienden en la atmósfera y se encuentran con el oxígeno descargado del agua de las plantas, etc., forman nuevas cantidades de aire atmosférico y agua.

Cuando el nitrógeno se oxida, se une al oxígeno del agua presente en la atmósfera y forma aire atmosférico y algunas veces, quizás, ácido nitroso; al mismo tiempo, el hidrógeno del agua se combina con el (elemento) oxígeno del "aire vital" (la sustancia oxígeno) y forma una cantidad de agua igual a la descompuesta.

¹⁶⁸ Pero cuando el (gas) hidrógeno se oxida, se regenera agua en una cantidad doble a la descompuesta, ya que el hidrógeno del gas se une con el oxígeno del agua mientras que el hidrógeno de esta última captura el oxígeno del "aire vital" (la sustancia oxígeno) y así se forma una cantidad doble de la descompuesta y que parte de ella, que la atmósfera no puede suspender, desciende en forma de lluvia.

Cuando esas descomposiciones son rápidas aparecen los fenómenos de truenos y rayos. (Páginas 167 – 168).

¹⁶⁹ **Priestley, J. (1790)** *Experiments and Observations on Different Kinds of Air, and Other Branches of Natural Philosophy Connected with the Subject*. Vol. II. "Of Combustion and Respiration in Dephlogisticated air". pp. 160 - 172.

¹⁷⁰ La respiración de los peces es una prueba contundente de la descomposición del agua en la respiración.

Esta opinión sobre la formación de nuestra atmósfera se la debo a un amigo, bien familiarizado con los experimentos relatados en este ensayo y también la aplicación de la opinión, que me atrevo a adelantar, sobre la respiración de los animales. (Página 168).

The phenomena of vegetation cannot be explained on any other principle, than the decomposition of water by heat, and light, which uniting to the oxygen of the water contained in vegetables change it into streams of vital air, that serve to renovate our atmosphere: the hydrogen of the water, at the same time, contributes to form the oil and other principles of plants, and when these are decomposed by the various processes of combustion, forms a quantity of water equal to that consumed in their formation.¹⁷¹

Luego, la Sra. Fulhame se ocupó de la oxidación de los metales. Para ello citó Fourcroy quien, en la traducción francesa del “*Essay on Phlogiston*”, intentó demostrar que la teoría de Kirwan acerca de la disolución de los metales por el ácido nítrico, es complicada (y errónea) y que la teoría antiflogistonista, daba una interpretación más simple y correcta de la oxidación de los metales en medio ácido. En el artículo “*Remarques sur la Section X, DE LA DISSOLUTION DES MÉTAUX*”, de la traducción francesa, Fourcroy sostuvo:

Dans toute dissolution métallique par un acide, le métal, pour s'oxider, décompose l'acide lui-même, ou l'eau qui le tient étendu, ou enlève à l'atmosphère l'oxigène dont il a besoin. Dans le second cas, c'est du gaz hydrogène plus ou moins pur qui se dégage, & l'acide reste en entier sans décomposition; ce qui est prouvé par la quantité d'alkali nécessaire pour le saturer. Dans le premier cas, il se dégage un des principes de l'acide, ou l'acide privé d'une partie de son oxigène, & fondu dans le calorique, qui se sépare en même-tems; tels sont le gaz nitreux & le gaz acide sulfureux. Dans le troisième cas, ni l'eau ni l'acide ne sont altérés; telle est la dissolution du cuivre par l'acide acéteux.

L'acide muriatique & les acides végétaux formés de radicaux ou principes acidifiables, qui ont plus d'affinité avec l'oxigène que n'en ont les métaux, ne sont point décomposés par ces métaux, & c'est toujours l'eau ou l'atmosphère qui donne de l'oxigène à ces derniers. Aussi, les dissolutions par ces acides ne fournissent-elles jamais que du gaz hydrogène, ou ne présentent-elles point d'effervescence.

Il est quelque cas où l'eau & l'acide sont en même-tems décomposés par le métal, comme cela a lieu dans la dissolution d'étain par l'acide nitrique, suivant l'observation de M. de Morveau. L'étain est si avide d'oxigène & en demande tant pour se saturer, qu'après avoir absorbé celui de l'acide nitrique & l'avoir réduit à l'état d'azote, il décompose encore l'eau, & en dégage hydrogène. Ces deux principes séparés de leurs premiers composés, s'unissent ensemble, & forment tour à-coup de l'ammoniaque. Aussi n'y a-t-il pas dégagement sensible de fluide élastique. Dans ce cas il paroît que la formation de l'ammoniaque dans la dissolution d'étain par l'acide nitro-muriatique, a toujours lieu, car, en jettant dans cette dissolution de la chaux vive, ou un alkali fixe caustique, il se dégage toujours de l'ammoniaque.¹⁷²

¹⁷¹ El fenómeno de la vegetación no puede ser explicado mediante ningún otro principio que la descomposición del agua por el calor y la luz, los que se unen al oxígeno contenido en el agua, transformándolo en corrientes de aire vital que sirve para renovar nuestra atmósfera; al mismo tiempo, el hidrógeno del agua contribuye a formar el aceite y otros principios de las plantas y cuando estos se descomponen por los diversos procesos de combustión, forman una cantidad de agua igual a la consumida en su formación. (Página 169).

¹⁷² En toda disolución metálica por un ácido, el metal, para oxidarse, descompone al ácido, o al agua si se encuentra disuelta, o toma de la atmósfera el oxígeno que necesita. En el segundo caso, se libera gas hidrógeno más o menos puro y el ácido se mantiene entero sin descomposición, lo que se prueba por la cantidad de álcali para saturarlo. En el primer caso, se libera uno de los principios del ácido o el ácido privado de una parte de su oxígeno que se funde en el calórico y que se separa al mismo tiempo, tales son el gas nitroso y el gas ácido sulfuroso. En el tercer caso, ni el ácido, ni el agua son alterados, tal es la disolución del cobre por el ácido acético.

La Sra. Fulhame tomó esta parte del trabajo para mostrar que, con tal cantidad de variantes, el modelo que propuso Fourcroy es tan complicado como el que propuso Kirwan. Pero además enfatizó la intervención del agua en *todos* los procesos de reacción de metales con ácidos, algo que según Fourcroy ocurre en *algunos* casos. Como una generalización de los resultados de sus propios experimentos en los que hizo reaccionar mercurio y plata con ácido nítrico, así como la reacción de otros metales con ácidos nítrico sulfúrico y clorhídrico, y apoyándose en los trabajos de Bergman, quien había comprobado que un régulo de manganeso en atmosfera anhídra conserva todo su brillo metálico pero que se oxida si hay humedad en el aire¹⁷³ y en varios trabajos de Scheele donde demostró que el agua es imprescindible para que comiencen ciertas oxidaciones¹⁷⁴, la Sra. Fulhame concluyó:

It is evident then from the experiments and observations related in this essay, that water is essential to the oxygenation of combustible bodies; and that it is the only source of the oxygen that oxygenates them: it is also evident, that when one body is oxygenated, another, at least, is restored to the combustible state: hence it appears that the oxygenation of combustible bodies is never effected by a single affinity¹⁷⁵.

Fourcroy y otros partidarios de la teoría de Lavoisier sostenían que los metales solo pueden mantenerse en solución en el estado de óxidos y que un metal con más afinidad por el oxígeno logra la reducción del que está disuelto:

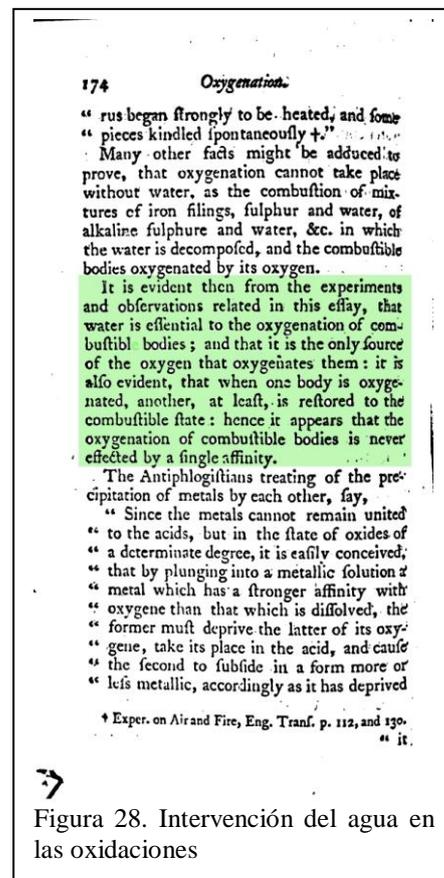


Figura 28. Intervención del agua en las oxidaciones

El ácido muriático y los ácidos vegetales, formados por radicales o principios acidificables, que tienen más afinidad por el oxígeno que los metales, no son descompuestos por esos metales y es el agua o la atmósfera los que les ceden el oxígeno. Así, las disoluciones por esos ácidos, no suministran más que gas hidrógeno o no presentan punto de ebullición.

Hay algunos casos en los cuales el agua y el ácido son descompuestos, al mismo tiempo por el metal como, de acuerdo con la observación de M. De Morveau, la solución de estaño en ácido nítrico. El estaño es tan ávido de oxígeno y demanda tanto para saturarse que después de absorber el del ácido nítrico y reducirlo al estado de nitrógeno, todavía descompone al agua y libera hidrógeno. Estos dos principios, separados de sus compuestos primitivos, se unen en conjunto y forman inmediatamente amoníaco. De este modo, no hay liberación sensible de fluido elástico. En este caso, parece que la formación de amoníaco en la solución de ácido nítrico-muriático tiene lugar siempre, ya que arrojando cal viva o un álcali cáustico fijo a esa solución, siempre se libera amoníaco. **Kirwan, R., (1788) : *Essai sur le phlogistique et sur la constitution des acides*, pp. 271 – 273.**

¹⁷³ A small piece, put into a dry bottle well corked remained perfect for six months, but afterwards exposed to the open air of a chamber for two days, contracted a brownness on its surface, together with so much friability as to crumble between the fingers. The internal parts, however, retained an obscure metallic splendor, which disappeared in a few hours. *Physical and Chemical Essays*. Vol. II, p. 206 - 207.

¹⁷⁴ *Exper. on Air and Fire*, Eng. Trans, p. 112.

¹⁷⁵ Entonces, es evidente a partir de los experimentos y observaciones descriptos en este ensayo que el agua es esencial para la oxidación de los cuerpos combustibles y que es la única fuente de oxígeno que los oxigena; también es evidente que cuando un cuerpo es oxigenado otro, al menos, es restaurado a su estado combustible; de aquí surge que la oxigenación de los cuerpos combustibles nunca es efectuada mediante una afinidad simple. (Página 174).

Puisque les métaux ne peuvent rester unis aux acides que dans l'état d'oxides à un degré déterminé, on conçoit facilement qu'en plongeant dans une dissolution métallique un métal qui a plus d'affinité avec l'oxigène que n'en a celui qui est dissous, le premier doit enlever à celui-ci son oxigène, prendre sa place dans l'acide, & laisser déposer le second sous une forme plus ou moins métallique, suivant qu'il lui enlève plus ou moins d'oxigène. Telle est la raison de la précipitation de l'argent par le cuivre, du cuivre par le fer, &c.¹⁷⁶

Sobre la base de que las precipitaciones mencionadas no se producen si la sal del metal está disuelta en alcohol o éter, la Sra. Fulhame sostuvo:

But this account of the precipitation of metals by one another cannot be admitted; for it has been proved, in every instance of reduction related to this essay, that water; is decomposed, and that its hydrogen is the only substance that restores bodies to their combustible state.¹⁷⁷

Aquí, ella aplicó la regla de la simplicidad de las leyes naturales:

There is no reason then, to suppose that nature deviates, in this particular case, from that uniform simplicity, which she constantly observes in all her operations.

Therefore it is obvious, that when one metal precipitates another in a form more or less metallic; the precipitant unites with the oxygen of the water, while the hydrogen of the latter combines with and separates the oxygen of, the precipitated metal, and thus reduces it.

The experiments, made with phosphorus and metallic solutions in ether, alcohol, and water, prove the truth of this explanation: and show that when one metal precipitates another in the metallic form, it acts like a stick of phosphorus, decomposing the water.¹⁷⁸

Esta descripción de la reducción de un metal por otro, la apoyó no sólo sobre sus resultados experimentales sino también sobre los resultados de doble descomposición obtenidos por Bergman¹⁷⁹, en la cantidad de agua que debe agregarse para que precipite el “árbol de Diana” (precipitado de amalgama de plata) por el agregado de mercurio a una solución de cloruro de plata amoniacal y en

¹⁷⁶ Puesto que un metal no pueden mantenerse unido a los ácidos sino en un estado de óxido en un grado determinado, se concibe fácilmente que sumergiendo en una solución metálica, otro metal que tenga mayor afinidad por el oxígeno que el que está disuelto, el primero debe remover el oxígeno del disuelto y tomar su lugar en el ácido, dejando depositar al segundo en una forma más o menos metálica según que remueva más o menos oxígeno. Tal es la razón de la precipitación de la plata por el cobre, del cobre por el hierro, etc. Furcroy A. en **Kirwan, R.** *Essai sur le phlogistique et sur la constitution des acides*, p. 272.

¹⁷⁷ Pero esta explicación de la precipitación de un metal por otro no puede admitirse, ya que se ha probado en cada instancia de reducción vinculada a este ensayo que el agua se descompone y que su hidrógeno es la única sustancia que restaura los cuerpos a su estado combustible. (Página 175).

¹⁷⁸ Entonces, no hay razón para suponer que, en este caso particular, la Naturaleza se desvía de esa simplicidad uniforme que observa constantemente en todas sus operaciones.

Por lo tanto, es obvio que cuando un metal precipita a otro en una forma más o menos metálica, el precipitante se une con el oxígeno del agua, mientras que el hidrógeno de esta última se combina con el oxígeno separándolo del metal y reduciendo al metal que va a precipitar.

Los experimentos hechos con fósforo y soluciones metálicas en éter, alcohol y agua, prueban la verdad de esta explicación y muestran que cuando un metal precipita a otro en forma metálica, actúa como una astilla de fósforo descomponiendo el agua. (Página 175).

¹⁷⁹ **Bergman, T. O., (1788):** *Physical and Chemical Essays*. Vol. II, p. 384.

el exceso de agua requerido para que precipite “púrpura de Cassius” (cloruro de oro) de una solución de agua regia mediante el estaño.

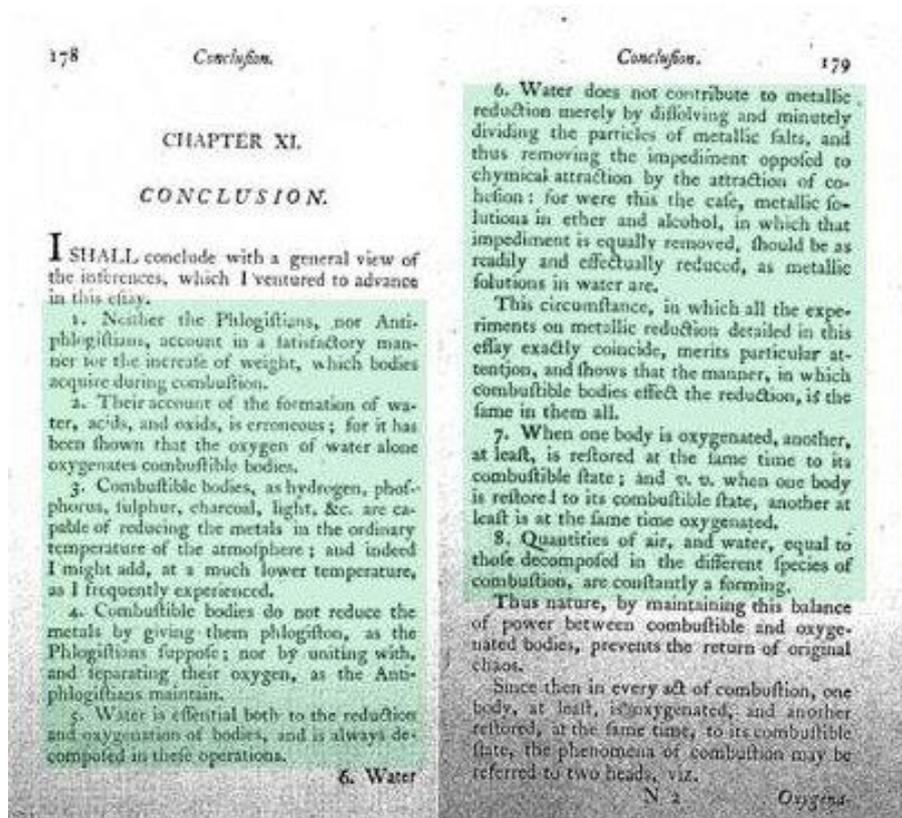


Figura 29. Las conclusiones de E. Fulhame.

El último capítulo de *An Essay on Combustion, with a view to a New Art of Dying and Painting wherein the Phlogistic and Antiphlogistic Hypotheses are Proved Erroneous* resume las conclusiones a las que arribó la Sra. Fulhame al cabo de centenares y centenares de experimentos:

1. Neither the Phlogistians, nor Antiphlogistians, account in a satisfactory manner for the increase of weight, which bodies acquire during combustion.
2. Their account of the formation of water, acids, and oxids, is erroneous; for it has been shown that the oxygen of water alone oxygenates combustible bodies.
3. Combustible bodies, as hydrogen, phosphorus, sulphur, charcoal, light, &c. are capable of reducing the metals in the ordinary temperature of the atmosphere; and indeed I might add, at a much lower temperature, as I frequently experienced.
4. Combustible bodies do not reduce the metals by giving them phlogiston, as the Phlogistians suppose; nor by uniting with, and separating their oxygen, as the Antiphlogistians maintain.
5. Water is essential both to the reduction and oxygenation of bodies, and is always decomposed in these operations.

6. Water does not contribute to metallic reduction merely by dissolving and minutely dividing the particles of metallic salts, and thus removing the impediment opposed to chymical attraction by the attraction of cohesion: for were this the case, metallic solutions in ether and alcohol, in which that impediment is equally removed, should be as readily and effectually reduced, as metallic solutions in water are.¹⁸⁰

A continuación, expresó la manera en la que el agua actúa en todos los casos de reducción y oxidación que ella experimentó. Esto es, postuló un *mecanismo de reacción* aplicable a *todas* las reducciones y oxidaciones que ocurren en solución o en presencia de agua. Para ello, enunció conceptos que fueron totalmente novedosos para su época (y que en los libros de texto contemporáneos algunas veces se omiten)

7. When one body is oxygenated another, at least, is restored at the same time to its combustible state; and *v. v.* when one body is restored to its combustible state, another at least is at the same time oxygenated.¹⁸¹

Es decir, no hay reducción sin oxidación y recíprocamente no hay oxidación sin reducción y estos dos procesos son complementarios y simultáneos. No he encontrado una concepción tan clara en las voluminosas obras de Lavoisier, Priestley, Bergman o Scheele.

La concepción de la simultaneidad de los procesos de oxidación - reducción la llevó a suponer que en la naturaleza hay un equilibrio dinámico:

8. Quantities of air, and water, equal to those decomposed in the different species of combustion, are constantly forming.

Thus nature, by maintaining this balance of power between combustible and oxygenated bodies, prevents the return of original chaos.

This view of combustion may serve to show how nature is always the same, and maintains her equilibrium by preserving the same quantities of air and water on the surface of our globe: for as fast

¹⁸⁰ 1. Ni los flogistonistas ni los antiflogistonistas describen de una manera satisfactoria el incremento de peso que adquieren los cuerpos durante la combustión.

2. Su visión acerca de la formación de agua, ácidos y óxidos es errónea ya que ha sido demostrado que sólo el oxígeno del agua oxigena a los cuerpos combustibles.

3. Los cuerpos combustibles como el hidrógeno, el fósforo, el azufre, el carbón, la luz, etc., son capaces de reducir a los metales a la temperatura ambiente y, puedo agregar ciertamente, a temperaturas mucho menores, como frecuentemente comprobé.

4. Los cuerpos combustibles no reducen a los metales dándoles flogisto, como suponen los flogistonistas, ni tampoco uniéndose a su oxígeno y separándolo del metal, como sostiene los antiflogistonistas.

5. El agua es esencial tanto para la reducción como para la oxigenación de los cuerpos y siempre es descompuesta en esas operaciones.

6. El agua no contribuye a la reducción metálica meramente disolviendo y dividiendo en partículas minúsculas a las sales metálicas removiendo así el impedimento que opone la atracción de cohesión a la atracción química, ya que si este fuera el caso, las soluciones metálicas en éter y alcohol en las que el impedimento es también removido, deberían reducirse tan rápidamente y de manera tan efectiva como en las soluciones metálicas en agua. (Páginas 178 – 179).

¹⁸¹ Cuando un cuerpo se oxigena otro, al menos, es restaurado al mismo tiempo a su estado combustible y viceversa, cuando un cuerpo es restaurado a su estado combustible otro, al menos, es al mismo tiempo oxigenado. (Página 179).

as these are consumed in the various processes of combustion, equal quantities are formed, and rise regenerated like the Phenix from her ashes.¹⁸²

Finalmente, reiteró el mecanismo de reacción catalizado por el agua lo que hace que las oxidaciones y combustiones sean reacciones de doble descomposición:

And since in every instance of combustion water is decomposed, and one body oxygenated by the oxygen of the water, while another is restored to its combustible state by the hydrogen of the same fluid, it follows,

1. That the hydrogen of water is the only substance, that restores bodies to their combustible state.
2. That water is the only source of the oxygen, which oxygenates combustible bodies.
3. That no case of combustion is effected by a single affinity.¹⁸³

¹⁸² Continuamente se forman cantidades de aire y agua iguales a las que se descomponen en las diferentes especies de combustión.

De esta manera, manteniendo este balance de potencia entre combustibles y cuerpos oxigenados, la Naturaleza previene el retorno al caos original.

Esta descripción de la combustión puede servir para mostrar cómo la Naturaleza es siempre la misma, y mantiene su equilibrio preservando las mismas cantidades de aire y agua sobre la superficie de nuestro globo ya que tan rápido que se consumen en los diversos procesos de combustión, se forman cantidades iguales que surgen regenerándose como el ave Fénix de sus cenizas. (Página 180).

¹⁸³ Y dado que en cada instancia de combustión se descompone agua y un cuerpo es oxigenado por el oxígeno del agua mientras que otro es restaurado a su estado combustible por el hidrógeno del mismo fluido se sigue:

1. Que el hidrógeno del agua es la única sustancia que restaura los cuerpos a su estado combustible.
2. Que el agua es la única fuente de oxígeno que oxigena a los cuerpos combustibles.
3. Que la combustión no se efectúa por afinidad simple. (Página 180).

III. COMENTARIOS Y CRÍTICAS

§ 23. Las repercusiones de “*An Essay on Combustion ...*”

Luego de su publicación, el libro de la Sra. Fulhame tuvo diversos tonos de receptividad. Recibió comentarios elogiosos, despectivos, críticas mordaces, y críticas serias.

En el *Monthly Review*, de mayo - agosto de 1796, su Editor, Ralph Griffiths, luego de sugerir que, debido a que sólo dedica 16 páginas a los procesos de oxidación, el libro debería titularse *Experiments on the Reductions of Metals in the ordinary Temperature of the Atmosphere*, hizo un análisis de los capítulos del libro. El comentario final dice:

We freely acknowledge that this and other observations, particularly those by which Mrs. F. endeavours to shew that water acts the same part in processes by fire, are entitled to respectful consideration. It will also be difficult to say how water *does* act, if the author's theory be rejected. [...] We only mean by such reasoning to enforce caution; and it is certain that Mrs. F.'s conclusion cannot be adopted, till it shall appear that water does not act in any other imaginable way; which will require much reflection and many researches. Appearances, described by this observant lady herself, seem to shew that the reducing bodies *do* take away some oxygene, even without water; for are not the changes of colour effected by hydrogene, &c. on the dry pieces of silk, impregnated with solution of gold, indications of loss of oxygene? how otherwise does Mrs. F. explain these phænomena?¹⁸⁴

Luego, el articulista remarca las aplicaciones que la Sra. Fulhame propone — depósito de metales sobre telas y elaboración de mapas. El comentario finaliza con:

For the rest, we applaud this lady's persevering ingenuity; we admire her dexterity in carrying on her researches almost without apparatus; and we sincerely sympathise with her own account of that disabling and discouraging narrowness of circumstances of which she so feelingly complains. May she soon meet with “a Being such as she has heard of on the record of fame, but never seen one” viz. a lib-

¹⁸⁴ Reconocemos libremente que esta y otras observaciones, particularmente aquellas en las cuales la Sra. F. se empeña en mostrar que el agua actúa en los procesos de la misma manera que el fuego, merecen una consideración respetuosa. También sería difícil decir cómo actúa el agua si la teoría de la autora es rechazada. [...] Mediante tal razonamiento, sólo queremos significar que debe respetarse la cautela; y si bien es cierto que la conclusión de la Sra. F. no puede adoptarse hasta que parezca que el agua no actúa de ninguna otra forma imaginable, lo cual requerirá mucha reflexión y bastantes investigaciones. Las apariencias, descritas por esta perspicaz señora, parecen mostrar que los cuerpos reductores se llevan algo de oxígeno aún sin agua ¿o no son los cambios de color efectuados por el hidrógeno, etc., sobre las piezas de seda secas indicadoras de una pérdida de oxígeno? Si no ¿cómo explica la Sra. Fulhame este fenómeno? *The Monthly Review or Literary Journal*, R. Griffiths Editor. Vol. 20. May-August 1796. p. 303.

eral patron; or else experience such a change of circumstances as shall allow full scope of her abilities!¹⁸⁵

En 1797, se publicó un extenso artículo sobre el libro de la Sra. Fulhame en el *Extrait des Ouvrages Anglais périodiques et autres; des Mémoires et Transactions des Sociétés et Académies de la Grande Bretagne, d'Asie, d'Afrique et d'Amérique*. En él se analizaron todos los capítulos de la obra, indicando, en algunos casos, que los experimentos habían sido reproducidos por el autor del artículo. Si bien el comentarista mostró estar de acuerdo con muchas de las conclusiones, obviamente, se mostró escéptico en lo referente a los mecanismos los procesos que ocurren en los seres vivientes así como en la interpretación de los fenómenos atmosféricos. En la parte final dice:

Mais, la grande étendue que nous avons donnée à cet extrait ne nous permet plus d'en dire davantage. L'auteur termine son travail en rassemblant toutes les conclusions que lui fournit sa théorie, et que nous ayons exposées pour la plupart dans ce qui précède.

Nous avons lu son ouvrage avec un grand intérêt; on trouve rarement plus de faits rassemblés dans un même espace. Les expériences sont variées avec génie, observées avec beaucoup d'attention et de perspicacité, et rédigées dans un ordre très-lumineux. Mais nous croyons, que sa vive imagination l'a entraînée trop loin, et que séduite par le désir de généraliser une conception heureuse, elle a voulu l'adapter exclusivement à tous les phénomènes de l'oxigénation, et a mis ainsi, sans nécessité ses opinions, en opposition avec celles des chimistes Français, dans quelques branches de la théorie pneumatique. Il nous semble qu'il serait possible de tout accorder; et le rôle de médiateurs dans cette querelle, serait encore assez beau; il offrirait plus d'un attrait aux savans qui voudraient l'entreprendre¹⁸⁶.

En 1798, se publicó en Gottingen una traducción al alemán. La traducción fue hecha por Agustín Gottfried Ludwig Lentin, (1764 – 1823), por entonces Profesor en la Universidad de Leipzig y es bastante “libre”, al punto que el título “*An essay on combustion, with a view to a new art of dying and painting. Wherein the phlogistic and antiphlogistic hypotheses are proved erroneous*” se “traduce” en la edición alemana como: “*Versuche über die Wiederherstellung der Metalle durch*

¹⁸⁵ Por último, aplaudimos la ingenuidad de esta perseverante dama, admiramos su destreza en llevar a cabo sus investigaciones casi sin aparatos y sinceramente simpatizamos con su propia descripción de la incapacidad y desalentadoras estrecheces de las circunstancias de las que ellas tan emocionadamente se queja. Ojalá pueda pronto encontrar “un Ser tal como ella ha escuchado acerca de los famosos, pero nunca vio uno”, es decir, un patrocinador liberal u otra experiencia tal como un cambio de circunstancias que le permita el desarrollo completo de sus habilidades. *Ibid.* p. 304.

¹⁸⁶ Pero la gran extensión que le hemos dado a este trabajo no nos permite decir nada más. El autor termina su trabajo reuniendo todas las conclusiones que aseguran su teoría, la mayoría de las cuales hemos expuesto en lo que precede.

Hemos leído su trabajo con gran interés; y descubrimos que rara vez se recoge tal cantidad de hechos en un mismo espacio. Las experiencias son variadas, ingeniosas, observadas con mucha atención y perspicacia y redactadas con un orden muy lúcido. Pero creemos, que su vívida imaginación la arrastró demasiado lejos, y que seducida por el deseo de generalizar una concepción feliz, quiso adaptarla a todos los fenómenos de oxigenación, exponiendo, sin necesidad, sus opiniones en algunas de las ramas de la teoría neumática en oposición a las de los químicos franceses. Nos parece que sería posible concedernos el papel de mediadores de esta disputa, lo que sería muy agradable y ofrecería más de un atractivo a los sabios que quisieran emprenderla. “AN ESSAY ON COMBUSTION, etc. Essai sur la Combustion, avec des vues sur un nouvel art de Teinture et de Peinture: dans lequel on prouve que les hypothèses Phlogistique et Antiphlogistique sont erronées; par Mrs. FULHAME, Johnson, Robinson et Cadell, 8°. 182 pp”. *Bibliothèque Britannique*. Tome Sixieme “Sciences et Arts”. Genève (1797). pp. 262 – 293.

Wasserstoffgas, Phosphor, Schwefel, Schwefelleber, geschwefeltes Wasserstoff gas, geposphortes Wasserstoff gas, Kohle, Licht, und Säuren”¹⁸⁷

En 1798, el médico francés Robert Jean-François Coindet (1774 – 1864) publicó un análisis serio y extenso (26 páginas) del libro de la Sra. Fulhame en los *Annales de Chimie*¹⁸⁸. A lo largo del trabajo, Coindet concuerda con algunas de las objeciones que hizo la Sra. Fulhame a la teoría de Lavoisier. Así, por ejemplo, escribe:

L'on peut objecter à la théorie de Lavoisier, qu'elle manque de simplicité, qu'elle explique d'une manière trop compliquée la réduction et l'oxigénation. Ainsi, suivant Lavoisier, l'oxigène, qui s'unit aux corps combustibles, est quelquefois obtenu de l'air vital, quelquefois de l'air atmosphérique, de l'eau ou des oxides métalliques, etc.

D'autre part, les substances réductrices ne sont pas moins nombreuses [...] L'on peut ajouter à cette liste le phosphore, le soufre et tous les composés avec l'hydrogène, la lumière [...] Le manque de simplicité n'est pas la seule objection que l'on peut faire à la théorie de Lavoisier. Il supposé que l'augmentation de poids que les corps acquièrent par la combustion, dépend de l'absorption de l'oxigène; ainsi, le phosphore, le soufre décomposent le gaz oxigène, et s'emparent de sa base, tandis que le calorique et la lumière sont mis en liberté. Mais puisque le gaz oxigène le plus pur contient une grande proportion d'eau, [...] il s'ensuit nécessairement que l'augmentation de poids que les corps acquièrent durant la combustion, dépend non seulement de l'oxigène, mais aussi de l'eau contenue dans l'air vital. [...] Une dernière objection au système de Lavoisier est qu'il suppose que l'oxigénation et la réduction ont lieu par une seule affinité.¹⁸⁹

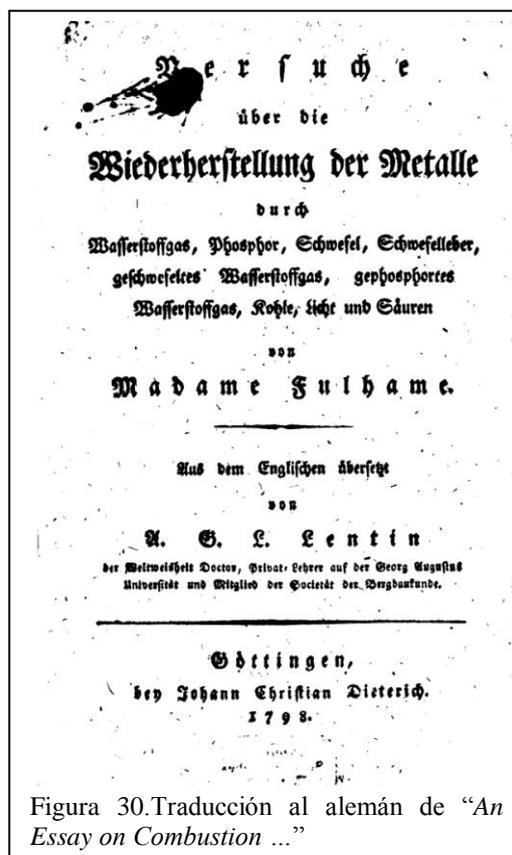


Figura 30. Traducción al alemán de “An Essay on Combustion ...”

¹⁸⁷ Investigación sobre la restauración de los metales mediante hidrógeno gaseoso, fósforo, azufre, hígado de azufre, sulfuro de hidrógeno gaseoso, hidruro de fósforo gaseoso, carbón luz y ácidos.

¹⁸⁸ « De l'ouvrage de M^{me}. Fulhame, intitulé: An Essai on Combustion, etc. Essai sur la Combustion, avec des vues sur un nouvel art de Teinture et de Peinture, dans lequel on prouve que les hypothèses phlogisticennes et anti-phlogisticennes sont erronées; London, Jouhson, Robinson, Cadell. 8°, 182 pages, 1794. » *Annales de Chimie ou Recueil de Mémoires concernant la Chimie et les arts qui en dépendent*. 30 Germinal, An. VI° (19 Avril 1798). Tome Vingt-sixième. pp. 59 – 85.

¹⁸⁹ A la teoría de Lavoisier le podemos objetar que carece de simplicidad, que ella explica de manera muy complicada la reducción y la oxidación. Así, según Lavoisier, el oxígeno que se une a los cuerpos combustibles a veces se obtiene del aire vital, a veces del aire atmosférico, del agua o de los óxidos metálicos, etc.

Por otra parte las sustancias reductoras no son menos numerosas. Podemos agregar a esta lista al fósforo, el azufre y todos los compuestos con hidrógeno, la luz [...] La falta de simplicidad no es la única objeción que se le puede hacer a la teoría de Lavoisier, Él supuso que el aumento de peso que los cuerpos adquieren debido a la combustión dependen de la absorción de oxígeno. Así el fósforo y el azufre descomponen al gas oxígeno y capturan su base mientras que el calorico y la luz son puestos en libertad. Pero dado que el gas oxígeno más puro contiene una gran proporción de agua se sigue, necesariamente, que el aumento de peso que los cuerpos adquieren durante la combustión depende, no solamente

Luego dice que, a partir de sus experimentos, la Sra. Fulhame se propuso demostrar que el hidrógeno del agua es la única sustancia reductora de las sustancias oxigenadas y que el agua es la única fuente de oxígeno “que quema a los cuerpos combustibles”.

El artículo continúa con una descripción bastante detallada de los principales experimentos de cada uno de los capítulos del libro, aunque carece de una conclusión final.

Algunos científicos alabaron sobremanera el trabajo de la Sra. Fulhame. Así, en respuesta a al artículo del Dr. Priestley “*Consideration on the Doctrine of Phlogiston and the Decomposition of Water; founded upon demonstrative Experiments*”, el Dr. James Woodhouse, Profesor de Química en la Universidad de Pennsylvania y fundador en 1792 de la Philadelphia Chemical Society, escribió:

The celebrated Mrs. Fulhame, a lady whom I am proud to quote in this occasion, is the only person I know, who seems properly impressed with the idea of the agency of water, in many chemical operations. This distinguished lady, who is equally an example to her sex, and an ornament of science, has properly considered a metallic oxyd as a combination of a metal, oxygen and water ...¹⁹⁰

Una alabanza algo exagerada para una concepción errónea; los óxidos metálicos no están formados por agua, sino sólo por oxígeno y el respectivo metal.

Fourcroy, reconoció algunos de los méritos de la Sra. Fulhame, pero intentó demostrar que su teoría es inconsistente. De su «*Système des connaissances chimiques ...*» extractamos algunos párrafos. Refiriéndose al nitrato de plata dice:

Il n'ya donc de nouveau, dans le travail de madame Fulham, que le mode même et la variété des procédés qu'elle a mis en usage pour présenter différens corps combustibles divisés aux dissolutions métalliques.¹⁹¹

En el capítulo referido a las propiedades y reacciones del oro dice:

Madame Fulham, anglaise, a employé ces précipitations de l'or par le phosphore, le gaz hydrogène et le soufre brûlant pour dorer des étoffes imprégnés de dissolution nitro-muriatique de ce métal; elle l'a également appliquée à quelques tracés dorés sur des cartes géographiques ; elle en fait une espèce de dorure qui peut avoir son utilité dans le beaucoup des cas. Elle a remarqué que cette précipitation

del oxígeno sino también del agua contenida en el aire vital. [...] Una última objeción al sistema de Lavoisier es que supone que la oxidación y la reducción tienen lugar por una sola afinidad. *Op. Cit.*, pp. 61 – 63.

¹⁹⁰ La célebre Sra. Fulhame, una dama de la cual estoy orgulloso de citar en esta ocasión, es la única persona que conozco que parece propiamente impactada por la idea de la acción del agua en muchas operaciones químicas. Esta distinguida dama, que es igualmente un ejemplo para su sexo y una honra de la ciencia, ha considerado propiamente a los óxidos metálicos como una combinación de un metal, oxígeno y agua... **Woodhouse, J.**, “On the Constitution of Metals”, *Transactions, American Philosophical Society* (Old Series, vol. 3, 1793,) Kraus Reprint Corporation, New York 1966, LXXII, p. 452.

¹⁹¹ No hay nada nuevo en el trabajo de la Sra. Fulham, ni en el método mismo ni en la variedad de procedimientos que ella puso en práctica para presentar diferentes cuerpos combustibles divididos en soluciones metálicas. **Fourcroy, A.F.**, (1801): *Système des connaissances chimiques et de leur application aux phenomenes de la nature et de l'art*. Tome VI. Paris, p. 328.

n'a lieu dans la dissolution d'or, ainsi que dans celles de l'argent et du plomb, que quand elles sont à l'état liquide; qu'elle ne s'opère pas également avec les sels métalliques solides. Madame Fulham n'a pas été si heureuse dans l'explication ce se fait, quand elle a voulu l'employer pour élever une théorie réellement inutile et superflue d'après la nécessité de la présence de l'eau relativement à une prétendue décomposition de ce liquide. Cette théorie n'était pas nécessaire, puisque l'on concevait très-bien l'influence de cette condition de la liquidité des sels métalliques pour le diviser en leur faisant présenter plus de surface, et en servant à fixer les gaz réducteurs entre leurs propres molécules. Les gaz hydrogènes phosphoré et sulfuré produisent le même effet sur la dissolution de muriate d'or. Les sulfures et les hydrosulfures alcalins la précipitent en un oxide d'or sulfuré facile à décomposer par le feu, à cause de peu d'adhérence du soufre et de l'oxygène à l'or.¹⁹²

Darí la impresión que Fourcroy no leyó el trabajo de la Sra. Fulhame, o si lo leyó, que no lo entendió. La autora ensayó la reducción con varios solventes. Si bien todos ellos separan las partículas, sólo por la acción del agua se produce la reducción. Con ello demostró que no es meramente la disolución la que ocasiona la precipitación del metal sino que es el agua el que cataliza el proceso. Además, Fourcroy dice que la fosfina y el ácido sulfhídrico, precipitan el oro. Pero en todos los casos las precipitaciones ocurren en *soluciones acuosas* de la sal de oro. Esto es, el agua está presente en las soluciones de sales metálicas y es la que cataliza la reducción.

Benjamin Thompson, el Conde Rumford, (1753 – 1814) quien se hizo famoso por destruir experimentalmente la teoría del calórico de Lavoisier (y por casarse con su viuda) usó los resultados de los experimentos de la Sra. Fulhame para depositar oro sobre distintos materiales reduciendo sus sales con carbón y así lo reconoce en sus trabajos:

I plainly perceived that the experiment succeeded best, that is to say, that the gold was *soonest revived*, in those cases in which the solution was *most diluted*. One of the experiments, however, and which succeeded perfectly, was made with the solution so much condensed, that it was nearly at the point at which it became disposed to crystallize.*

On examining, with a good microscope, the particles of revived gold which remained attached to the surface of the charcoal, after it had been dried, I found them to consist on an infinite number of small scales, separated from each other; not very highly polished, but possessing the true metallic splendour, and a very deep and rich gold colour.

* This agrees perfectly with the results of similar experiments made by the ingenious and lively Mrs. FULHAME (See her Essay on Combustion, page 124.)

¹⁹² La Sra. Fulham, inglesa, ha empleado estas precipitaciones por el fósforo, el hidrógeno gaseoso y el azufre ardiente para dorar las telas impregnadas con la solución nitro-muriáticas de ese metal. Ella también aplicó eso para formar trazos dorados sobre mapas geográficos y también ha producido una clase de dorado que puede ser útil en una variedad de casos. Ella ha remarcado que esa precipitación no tiene lugar en las soluciones de oro ni en aquellas de plata o plomo a menos que estén en estado líquido y que igualmente, no se operan con las sales metálicas sólidas. La Sra. Fulham, no ha sido muy feliz con la explicación de este hecho para desarrollar una teoría que es realmente inútil y superflua sobre la necesidad de la presencia del agua en lo relativo a una pretendida descomposición de ese líquido. Esa teoría no es necesaria porque uno concibe muy bien la influencia de esa condición de la liquidez de las sales metálicas para dividir las haciéndolas presentar más superficies y que le sirvan para fijar los gases reductores entre sus propias moléculas. Los gases hidruro de fósforo y sulfuro de hidrógeno producen el mismo efecto sobre la disolución de muriato de oro. Los sulfuros y los hidrosulfuros alcalinos la precipitan como un óxido de oro sulfurado, fácil de descomponer por el fuego a causa de la poca adherencia del azufre y el oxígeno al oro. *Ibidem*, pp. 384 – 385.

It was on reading her book, that I was induced to engage in these investigations; and it was by her experiments, that most of the foregoing experiments were suggested.¹⁹³

Algunos autores hicieron comentarios despectivos o burlones sobre el trabajo de la Sra. Fulhame. Así, la revista *The Critical Review*, al comentar el libro de Richard Twiss, *Miscellanies*, cita uno de los artículos donde el autor describe un experimento realizado por la Sra. Fulhame, y expresa:

Splendid Mrs. Fulhame! In her garment of gold and her &c. she must look like de Queen of Sheba!¹⁹⁴

En el *Gentleman's Magazine* de 1795 se publicó un comentario anónimo cuyo inicio revela la sorpresa de que una mujer pueda escribir algo que valga la pena:

An essay on combustion by a lady! Thought we, could proceed from no other pen than that of Miss Williams or Mrs. Wolstencroft and must be a political disquisition disguised. We were agreeably disappointed, to find that it relates entirely to a method of making cloaths of gold ...¹⁹⁵

Además, el autor de este artículo no se dio cuenta que más que un método para depositar oro sobre telas, la autora desarrolla una teoría química novedosa.

Thomas Thomson (1773 – 1852) fue un catedrático famoso de la Universidad de Glasgow, investigador y escritor prolífico. En 1800 publicó la primera edición de su “*A System of Chemistry*” que fue seguida de varias ediciones hasta 1836. De la traducción al francés de la quinta edición (1817) encontramos una muy breve mención a la teoría de la Sra. Fulhame. Refiriéndose a la reacción del ácido clorhídrico y el agua regia con los metales, expresa:

¹⁹³ Percibí claramente que el experimento resultaba mejor, es decir, que el oro revivía más rápidamente, en aquellos casos en los cuales la solución era la más diluida. Sin embargo, uno de los experimentos, que fue perfectamente exitoso, fue hecho con una solución tan condensada que se encontraba cerca del punto de disposición a cristalizar*.

Al examinar con un buen microscopio las partículas de oro revivido que permanecían adheridas a la superficie del carbón, después que había sido secada, encontré que consistían en un infinito número de pequeñas escamas separadas unas de otras, no demasiado pulidas, pero poseyendo el verdadero esplendor metálico y un color oro muy profundo y rico.

*Esto concuerda perfectamente con los resultados de experimentos similares hechos por la ingeniosa y briosa Sra. Fulhame (ver su Ensayo sobre la combustión. Pág. 124).

Fue leyendo su libro que fui inducido a comprometerme en estas investigaciones y fue, mediante sus experimentos que la mayoría de los experimentos precedentes fueron sugeridos. **Thompson, B. (Count Rumford);(1802):** *Philosophical Papers, being a Collection of Memoirs, Dissertations and Experimental Investigations relating to various branches of Natural Philosophy and Mechanics*. Vol. I. London. p. 351.

¹⁹⁴ ¡Espléndida Sra. Fulhame!, en sus ropajes de oro, etc., ella debe parecer la Reina de Saba. Comentario sobre **Twiss, R. (1805):** “Miscellanies”. 2 Vols. Egerton. En *The Critical Review, or Annals of Literature* Vol. V. J. Mawman. London. 1805. p. 320.

¹⁹⁵ ¡Un ensayo sobre la combustión (escrito) por una dama! Habíamos pensado que no procedía de otra pluma que la de la Sra. Williams o de la (pluma) de la Sra. Wolstencroft y que debía ser una disimulada disquisición política. Estamos agradablemente decepcionados de encontrar que se refiere enteramente a un método para hacer ropas de oro ... *Gentleman's Magazine and Historical Chronicle for the year MDCCXCV*, Vol. LXIV. John Nichols. London. 1795, p. 501.

Nous sommes redevables de la connaissance de ces faits intéressans à l'ingénieuse madame Fulhame. Elle trouva qu'en trempant un morceau de soie dans une dissolution hydrochloro-nitrique d'or, et en l'exposant, encore humecté de cette dissolution, au gaz hydrogène, la réduction de l'or s'opère à l'instant; mais elle n'a pas lieu si la soie a été préalablement séchée. On obtient le même effet en plongeant un morceau de soie dans de l'éther phosphore, et en le trempant, ainsi humecté, dans la dissolution hydrochlorate-nitrique. La surface du morceau de soie se recouvre immédiatement d'une belle couche d'or qui y adhère très-fortement.

Madame Fulhame s'assura que cette réduction de l'or n'a jamais lieu, si ce n'est lorsque le sel est humecté d'eau. S'il est parfaitement sec, il n'éprouve aucune espèce d'altération. Cet effet ne tient pas particulièrement à l'action des combustibles les sels métalliques; il se rapporte aussi, comme nous le verrons ci-après, aux métaux. Mais il n'est pas facile de voir comment la présence de l'eau est si indispensablement nécessaire pour produire cet effet. Ce n'est pas, comme on le suppose ordinairement, parce qu'elle entretient l'état de fluidité du mélange; car madame Fulhame a fait voir que l'éther, quoiqu'étant un liquide, n'opère la réduction l'or qu'autant qu'il y a présence d'eau. Elle explique d'une manière très-ingénieuse ces phénomènes, en les supposant dus à la décomposition de l'eau. Le combustible se combine avec l'oxigène de l'eau, tandis que son hydrogène s'unissant à l'oxigène de l'or reproduit l'eau. Cette théorie rend très-bien compte de ce qui se passe; mais elle aurait besoin de quelque preuve directe pour être complètement établie¹⁹⁶.

En los *Annales of Philosophy*, Thomson rechazó de manera elegante la teoría de la Sra. Fulhame. Refiriéndose a la necesidad de la presencia de agua en las reacciones de ácidos anhídros con amoníaco gaseoso escribe:

Whoever has studied the experiments of Mrs. Fulhame is acquainted with other instances of the same kind. Water, therefore, produces an alteration in most oxidized substances, whereby they enter more easily at low temperatures into combination with other oxides. We are not yet well acquainted with the nature of this action of water, and of all the theoretical explanations of it that have been proposed, there is not one worthy of adoption.¹⁹⁷

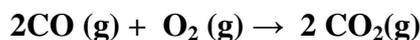
¹⁹⁶ Sobre el conocimiento de estos hechos interesantes, estamos en deuda con la ingeniosa Sra. Fulhame. Ella encontró que, empapando un trozo de seda en una disolución de hidrógeno-nitrato de oro y exponiéndolo aún húmedo de esta disolución al gas hidrógeno, la reducción del oro se opera al instante, mas ella no tiene lugar si la seda ha sido previamente secada. Se tiene el mismo efecto sumergiendo un trozo de seda en una solución de fósforo en éter y empapándolo así húmedo en una disolución de hidrógeno-nitrato de oro. La superficie del trozo de seda se cubre inmediatamente con una bonita capa de oro, la que se adhiere fuertemente.

La Sra. Fulhame asegura que esta reducción del oro nunca tiene lugar, si la sal no se humedece con agua. Si está perfectamente seca, no sufre ninguna especie de alteración. Este efecto no es específico de la acción de los combustibles sobre las sales metálicas; sino que, como veremos a continuación, beneficia también a los metales. Pero no es fácil ver cómo la presencia del agua es tan indispensablemente necesaria para producir este efecto. No es, como se supone generalmente, debido a que mantiene el estado de fluidez de la mezcla; ya que la Sra. Fulhame demostró que el éter, aunque es un líquido, no opera la reducción el oro de la manera que ocurre en presencia de agua. Ella explicó estos fenómenos, de una manera muy ingeniosa, suponiendo que se deben a la descomposición del agua. El combustible se combina con el oxígeno del agua, mientras que su hidrógeno uniéndose al oxígeno del oro reproduce el agua. Esta teoría da muy buena cuenta de lo que pasa; pero necesitaría de una prueba directa para quedar completamente establecida. **Thomson, T.**; (1818): *Système de Chimie* Tome II. Méquignon – Marvis Libraire. Paris, p. 285.

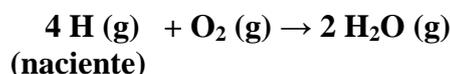
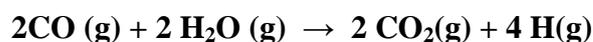
¹⁹⁷ Cualquiera que haya estudiado los experimentos de la Sra. Fulhame, está al tanto de otras instancias de la misma clase. Por lo tanto, el agua produce una alteración en la mayoría de las sustancias oxidadas por lo que ellas entran, más fácilmente, en combinación con otros óxidos. Aún no estamos interiorizados con la naturaleza de esta acción del

La comprobación experimental de la intervención del agua en las oxidaciones en fase gaseosa recién la haría Harold Baily Dixon (1852 – 1930) en 1880.

Dixon¹⁹⁸ encontró que la reacción entre dos gases no ocurre a menos que haya una especie que suministre “hidrógeno naciente” en ese medio gaseoso, tal como lo propuso la Sra. Fulhame. Así, una reacción bastante conocida como la oxidación del monóxido de carbono



no ocurre sin la intervención de otro gas que suministre hidrógeno, por ejemplo: agua. Dixon, quien había comprobado que las explosiones en medios gaseosos no ocurren si no hay vapor de agua o sustancias que puedan formar vapor de agua, propuso el mismo mecanismo que Fulhame



Dixon postuló la factibilidad de ese mecanismo demostrando que al calentar vapor de agua y monóxido de carbono se libera hidrógeno. También demostró que otros gases, como el sulfuro de hidrógeno (SH₂), el etileno (C₂H₄), el amoníaco (NH₃), el pentano (C₅H₁₂) y el cloruro de hidrógeno (HCl), catalizan la oxidación del monóxido de carbono, liberando el hidrógeno naciente que formará el agua, mientras que gases que no contienen hidrógeno — como el dióxido de azufre (SO₂), el sulfuro de carbono (CS₂), el cianógeno (CN)₂, o el tetracloruro de carbono (CCl₄), no tienen efectos catalíticos para esa oxidación. Es decir, no sólo el vapor de agua sino toda sustancia que liberando hidrógeno forme vapor de agua al combinarse con el oxígeno, cataliza la oxidación del monóxido de carbono a dióxido de carbono.

. La calidad de los experimentos descritos en el libro de la Sra. Fulhame hizo que fuera nombrada “Miembro Honorario” de la Philadelphia Chemical Society. En 1810, se publicó una segunda edición del libro¹⁹⁹ en Filadelfia.

En 1830 – 31, Thomas Thomson publicó su *History of Chemistry*, que al ser uno de los textos más completos sobre el tema se constituyó en un clásico, pero en él ni siquiera se hace mención al nombre de la Sra. Fulhame.

A medida que fue transcurriendo el tiempo, las referencias al trabajo de la Sra. Fulhame se fueron volviendo cada vez más esporádicas. No hay ningún comentario en la obra de Berzelius, así

agua y de todas las explicaciones teóricas que sobre ella se han propuesto, no hay ninguna que valga la pena adoptar. **Thomson, T., (1816):** “A comparison of the Old and New Theories”. *Annals of Philosophy, or Magazine of Chemistry, Mineralogy, Mechanics, Natural History, Agriculture and Arts.* Vol. VII. Jan – Jun. 1816, p. 435.

¹⁹⁸ *British Association Reports*, 503-504 (1880).

¹⁹⁹ Fulhame, Mrs.: *An essay on combustion with a view to a new art of dying and painting wherein the phlogistic and antiphlogistic hypotheses are proved erroneous.* 1st. American Edition. Philadelphia, James Humphreys, 1810. 248 p,

como el los principales libros sobre historia de la Química escritos en la segunda mitad del siglo. En el Tomo XV de la *Nouvelle Biographie Générale*,²⁰⁰ de Ferdinand Hoefer, dedicado a las personalidades cuyos apellidos comienzan con la letra F, no hay referencia a ella. Hoefer, tampoco la menciona en su Historia de la Química²⁰¹ ni en su Historia de la Física y de la Química²⁰². Tampoco hay referencias a ella en la Historia de la Química de Ernst von Meyer²⁰³.

Salvo menciones esporádicas vinculadas a alguna reacción en particular, los textos de Química de la segunda mitad del siglo XIX no hacen referencia a los trabajos de la Sra. Fulhame.

Fue en 1903 que un trabajo de Joseph William Mellor (1873 – 1938) “revivió” la teoría de la catálisis de la Sra. Fulhame. Ese año se publicó en el *Journal of Physical Chemistry* su artículo “History of the Water Problem”. (Mrs. Fulhame Theory of Catalysis)²⁰⁴ donde analizó el trabajo de Harold Baily Dixon, comentado más arriba, quien demostró que una mezcla de CO y CO₂, perfectamente seca, no explota por acción de una chispa eléctrica, pero basta una pequeña traza de vapor de agua para que la reacción se produzca. También comentó un trabajo de Herbert Brereton Baker²⁰⁵ (1862 – 1935) quien encontró que el tanto el azufre, como el fósforo o el carbón perfectamente secos arden con gran dificultad en atmósfera de oxígeno. En este trabajo no sólo enfatizó que la Sra. Fulhame fue la primera en dar un enunciado claro de la influencia del agua en las transformaciones químicas, sino algo más importante, que ella fue la primera en desarrollar una teoría acerca de la catálisis, en la cual el catalizador se regenera al cabo de la reacción química, — anticipándose en más de cuarenta años a los trabajos de Berzelius — además de proponer lo que hoy en día se llama “mecanismo de reacción”.

En 1989, Derek A. Davenport y Kathleen M. Ireland publicaron un trabajo titulado “*The Ingenious, Lively and Celebrated Mrs. Fulhame and the Dyer’s Hand*”²⁰⁶, en el que reprodujeron varios de los “numerosos, meticulosos e increíblemente tediosos experimentos de la Sra. Fulhame”. En ese artículo expresan que ellos pueden dar fe de lo tedioso que eran esos ensayos y que al repetirlos obtuvieron esencialmente los mismos resultados salvo “diferencias triviales atribuibles a la indeterminada pureza de los reactivos que usó la Sra. Fulhame”.

En su libro “The World of Physical Chemistry”, Keith Laidler, expresó:

Although it was not until 1836 that catalysis was recognized as a distinct and general phenomenon, and that the name “catalysis” was coined, there were several relevant earlier studies. Elizabeth Ful-

²⁰⁰ **Hoefer, F.** (Director), (1857): *Nouvelle Biographie Générale*. Tome XV, Firmin Didot Frères. Paris.

²⁰¹ **Hoefer, F.**, (1866): *Histoire de la Chimie*, T. I y II. Firmin Didot Frères, Paris.

²⁰² **Hoefer, F.**, (1872): *Histoire de la Physique et la Chimie depuis le temps les plus reculés jusqu'à nous jours*. Hachette. Paris.

²⁰³ **von Meyer, E.**, (1869): *Geschichte der Chemie von der Ältesten zeiten bis zur gegenwart*. Verlag von Veit & Comp. Leipzig.

²⁰⁴ **Mellor, J. W. J.** *J. Phys. Chem.*, 1903, 7, (8), pp 557–567.

²⁰⁵ **Baker, H.B.**, *Jour. Chem. Soc.*, 47, 349, 1886. En 1902, Baker demostraría que una mezcla perfectamente seca de hidrógeno y oxígeno puede ser calentada hasta la temperatura de fusión de la plata (960,5 °C) sin que haya una combinación apreciable. (*Proc. Chem. Soc.*, 18, 40, 1902).

²⁰⁶ *Bulletin for the History of Chemistry* 5 (1989), 37–42.

hame's 1794 book, mentioned in Section 8.4 as containing pioneering work on photochemical imaging, described extensive experiments which she interpreted as involving the participation of water which essentially acted as a catalyst. [...] Mrs. Fulhame's idea that water is an intermediate in reactions was later developed extensively by a number of workers, particularly by H. B. Baker, as mentioned in Section 8.5.²⁰⁷

Al cumplirse 100 años del clásico experimento de Eduard Buchner, que mostró que no se requerían “células vivas” de levadura para producir la fermentación alcohólica, Keith Laidler y Athel Cornish-Bowden publicaron un trabajo titulado *Elizabeth Fulhame and the Discovery of Catalysis: 100 Years before Buchner* donde reconocen que el libro de la Sra. Fulhame no es broma sino una de las mayores etapas en la historia de la Química, puntualizando que mientras que para la autora la intervención del agua es imprescindible en todo proceso de oxidación o de reducción, para Berzelius es una “fuerza raramente observada que actúa probablemente en algunas reacciones orgánicas”.

§ 24. La hipótesis de la acción catalítica del agua ¿Tuvo madre o padre?

En la página 250 de “The World of Physical Chemistry”, Laidler afirma que en 1799, “el irascible y algo excéntrico químico irlandés William Higgins”, había manifestado que la Sra. Fulhame “había robado la idea” de que el agua es imprescindible para la oxidación de los metales de su libro *A Comparative View of the Phlogistic and Antiphlogistic Theories*, publicado en 1789. En rigor, esto no es tan así. En ese libro, Higgins dice:

Iron moistened with water and confined by mercury, will yield inflammable air. Iron, treated in the same manner, and confined with dephlogisticated air, will produce no inflammable air, but the air will be diminished. Iron will yield no inflammable air if it be confined in very dry dephlogisticated air, neither will the air be diminished, nor will the iron tarnish in any length of time. Hence it appears, that iron has no effect on air in a common temperature, but that is the water which is decomposed, and that the dephlogisticated air and inflammable air unite at the very instant of its liberation and re-compose water.²⁰⁸

La referencia que hace Laidler se debe, probablemente, a un comentario que, sobre el tema, hizo J. R. Partington en su libro “William Higgins, Chemist (1863 – 1825)”. Pero en el prefacio de su

²⁰⁷ Si bien no fue hasta 1836 que la catálisis fue reconocida como un fenómeno general y distinto, y que fue acuñado el nombre de “catálisis”, hubo algunos estudios relevantes con anterioridad. El libro de Elizabeth Fulhame de 1794, mencionado en la Sección 8.4. como conteniendo un trabajo pionero sobre obtención de imágenes fotoquímicas, describe vastos experimentos en los cuales ella interpretaba que involucraba la participación del agua la cual, esencialmente, actuaba como catalizador. [...] La idea de la Sra. Fulhame, de que el agua es un intermediario en las reacciones fue posteriormente desarrollada de manera extensa por un número de autores, particularmente por H. B. Baker, tal como se mencionó en la Sección 8.5. **Laidler, K. J.**, (1995): *The World of Physical Chemistry*. Oxford University Press, New York, p. 277.

²⁰⁸ El hierro humedecido con agua y confinado mediante mercurio producirá “aire inflamable” (hidrógeno). El hierro, tratado de la misma manera y confinado con “aire desflogistizado” (oxígeno) no producirá aire inflamable, pero el aire disminuirá (por la oxidación del hierro). El hierro no producirá aire inflamable si se lo confina en aire desflogistizado muy seco, el aire no disminuirá ni el hierro se herrumbrará en ningún lapso de tiempo. De aquí surge que el hierro no tiene efectos sobre el aire a la temperatura común, sino que es el agua la que se descompone y que el aire desflogistizado y el aire inflamable se unen en el mismo instante de su liberación recomponiendo el agua. **Higgins, W.**, (1789): “*A Comparative View ...*” p. 13.

“*Essay on Bleaching*”, Higgins, al comentar el libro de la Sra. Fulhame, expresó:

About four years ago, a very ingenious pamphlet appeared in the name of Mrs. Fulhame, in which this doctrine of mine respecting the decomposition and recomposition of water has been adduced, and extended to every species of oxidation and even to the deoxydation of metals in every degree of heat. I did not think myself warranted when I had written, and much less so now, upon a more mature deliberation, to apply in that general way.

Had this fair author read my book, and indeed I suppose she did not (having quoted every other treatise upon the subject) no doubt she would have been candid enough to do me the justice of excepting *me* from the rest of my co-operators in science, when she told them they erred for having overlooked this modification of their doctrine, and also when she adduced it as an original idea of her own.²⁰⁹

Más adelante, Higgins escribió:

“I now beg leave to assure Mrs. F., before we part, that I read her book with great pleasure, and heartily wish her laudable example may be followed by the rest of her sex; particularly by those who possess talents and means for making chemical experiments.”²¹⁰

Higgins también encontró que el agua cataliza la reacción del cloro con el óxido nítrico, ya que estos dos gases sólo reaccionan en presencia de agua:

“I think the dephlogisticated marine air retains its dephlogisticated air with nearly as great force as the nitrous air attracts it; for when the airs are perfectly dry, and mixed over mercury, no decomposition seems to take place until water is introduced.”²¹¹

La disputa sobre la paternidad o maternidad de la idea del agua como catalizadora de las reacciones de oxidación y reducción fue tratada por John William Smith en un libro sobre los efectos

²⁰⁹ Hace alrededor de unos cuatro años, apareció un ingenioso folleto (*sic*) con el nombre de la Sra. Fulhame, en el cual se ha aducido mi doctrina sobre la descomposición y recomposición del agua, extendida a toda especie de oxidación y aún para de desoxidación de los metales en cualquier grado de calor. No me sentí seguro cuando lo escribí y mucho menos ahora, sobre un análisis más maduro, de aplicarlo de esa manera tan general.

Si esta bella autora hubiese leído mi libro, — y ciertamente supongo que no lo hizo (habiendo citado todos los otros tratados sobre el tema) — no hay duda que hubiese sido franca en hacerme la justicia de exceptuarme del resto de mis colegas en ciencia, al decirles que se habían equivocado por haber pasado por alto esta modificación a su doctrina y también cuando adujo (la doctrina) como una idea propia original. **Higgins, W., (1799):** *Essay on the theory and practice of bleaching wherein sulphuret of lime is recommended as a substitute of potash*, London. Preface, p. xxv.

²¹⁰ Antes de despedirnos, pido licencia para asegurarle a la Sra. Fulhame que he leído su libro con gran placer y que deseo, de corazón, que su laudable ejemplo sea seguido por el resto de su género, particularmente por aquellas que poseen talento y medios para hacer experimentos químicos. *Ib.* Preface, p. xxx.

²¹¹ Creo que el “aire marino desflogistizado” (cloro) retiene su aire desflogistizado con una fuerza casi tan grande como la que atrae el aire nitroso, ya que cuando los gases están perfectamente secos y mezclados sobre mercurio, no parece que la descomposición tenga lugar hasta que se introduce agua. **Higgins, W.;** (1789): “*A Comparative View ...*” p. 212.

del vapor de agua en procesos físicos y químicos²¹². Este autor concluye que, en este tema, Higgins se anticipó a la Sra. Fulhame.

Si bien es innegable que Higgins fue el primero al puntualizar en 1789 la necesidad del agua y el mecanismo de reacción para la oxidación del hierro, él no extendió su análisis a todos los procesos de oxidación (él mismo lo reconoció en el prefacio de su *Essay on Bleaching*). Por ello, el mérito de haber establecido la generalización le corresponde a la Sra. Fulhame.

§ 25. Los trabajos de la Sra. Fulhame y la fotografía

El capítulo VIII del libro de la Sra. Fulhame está dedicado a la acción reductora de la luz sobre diversos metales. En particular, ella estudió el efecto de la luz solar sobre las soluciones de nitrato de plata y cloruro aurífero. En el Prefacio comentó:

I found the invention was applicable to painting, and would also contribute to facilitate the study of geography, for I have applied it to some maps, the rivers of which I represented in silver, and the cities in gold.²¹³

La formación de imágenes por acción de la luz solar sobre cuero blanco humedecido con nitrato de plata fue encarada por Thomas Wedgwood, quien en 1801 contrató a Humphry Davy para que estudiase la forma de fijar imágenes sobre vidrio y sobre papel mediante la reducción del nitrato de plata por la luz solar. Davy, que había sido nombrado Assistant Lecturer en Química en la Royal Institution de Londres, preparó un par de cursos sobre el tema — “The Art of Dyeing” y “The Chemical Principles of the Art of Tanning” — y en 1802 publicó en el *Journal of The Royal Institution*, “An Account of a Method of Copying Paintings upon Glass, and of Making Profiles, by the Agency of Light upon Nitrate of Silver. Invented by T. Wedgwood, Esq.” En este trabajo, luego de detallar varios experimentos que realizó con Wedgwood dice:

In following these processes, I have found, that the images of small objects, produced by means of the solar microscope, may be copied without difficulty on prepared paper...²¹⁴

Si bien en ese artículo, Davy no mencionó el trabajo de la Sra. Fulhame, en un trabajo anterior escribió:

The decomposition and recomposition of water, in this process, are analogous to some of the phænomena observed by the ingenious Mrs. Fulhame.²¹⁵

²¹² Smith, J.W., (1929): *The Effects of Moisture on Chemical and Physical Changes* Longmans, Green & Co. London, pp. 8, 85 y 138.

²¹³ Encontré que este invento era aplicable a la pintura y que podría contribuir al estudio de la geografía ya que lo apliqué a algunos mapas cuyos ríos representé con plata y a las ciudades con oro. (Preface, iv)

²¹⁴ Al seguir esos procesos, encontré que las imágenes de pequeños objetos, producidas mediante un microscopio solar, pueden ser copiadas, sin dificultad, sobre papel preparado. *Roy. Inst. Jour.* 1, 1802, pp 170 – 174.

Esto demuestra que al publicar el trabajo sobre la formación de imágenes sobre vidrio y sobre papel, Davy conocía el libro de la Sra. Fulhame.

En su trabajo presentado ante la Royal Society el 14 de marzo de 1839, John Herschel²¹⁶, — quien acuñó la palabra “fotografía” — describió la obtención de imágenes fotográficas fijándolas con hiposulfito de sodio y mencionó los trabajos de la Sra. Fulhame, diciendo que ella propuso capturar y retener imágenes sobre telas a través de la interacción de la luz con ciertos metales.

Con el transcurso del siglo, la reducción fotoquímica de sales de plata se usaría para hacer “negativos fotográficos”. De allí que muchos estudiosos de la historia de la fotografía consideren el trabajo de la Sra. Fulhame como un precursor de la fotografía contemporánea, y así lo han testimoniado, entre otros, Henry Hunt Snelling y George Thomas Fisher²¹⁷; Robert Hunt²¹⁸; Henry Greenwood²¹⁹; Geoffrey Batchen²²⁰; Keith J. Laidler²²¹ y Larry John Schaaf.²²²

²¹⁵ En este proceso, la descomposición y recomposición del agua son análogas a los fenómenos observados por la ingeniosa Sra. Fulhame. **Davy, H., (1800):** *Researches Chemical and Philosophical, chiefly Concerning Nitrous Oxide or Dephlogisticated Nitrous Air, and its Respiration.* J. Johnson. London, p. 212.

²¹⁶ Note on the Art of Photography, or the application of the Chemical Rays of Light to the purposes of Pictorial Representation

²¹⁷ **Snelling, H.H. – Fisher, G.T., (1849):** *The history and practice of the art of photography, or, The production of Pictures Through the Agency of Light,* G.P. Putnam. New. York, p. 5.

²¹⁸ **Hunt, R., (1854):** *A Manual of Photography.* R. Griffin and Co. Glasgow, p.86. y **(1852):** *Photography: a treatise on the chemical changes produced by solar radiation and the production of pictures from Nature by the Daguerrotype by Calotype and other photographic processes;* S.D.Humphrey, New York, p. 189.

²¹⁹ *The British Journal of Photography;* 348 XIV 486, (1867).

²²⁰ *Burning with Desire. The conception of Photography,* MIT Press. Massachussets, 1999, p. 28.

²²¹ **Laidler, K.J., (1995):** *The World of Physical Chemistry,* Oxford University Press, New York, p. 252.

²²² **Schaaf, L.J., (1992):** *Out of the shadows: Herschel, Talbot and the invention of photography.* Yale University Press, New Haven, p. 23.

IV. CONCLUSIONES

§ 26. Evaluación.

Evaluar el trabajo de la Sra. Fulhame, requiere tener en cuenta varios aspectos:

- Sus conocimientos de Química.
- Su desempeño experimental.
- Las teorías y conocimientos químicos imperantes en su época.
- Sus propuestas, tanto como generalizaciones de su actividad empírica como la formulación de una teoría acerca del mecanismo de acción del agua en diversos procesos.
- Los antecedentes de sus conclusiones.

El libro de la Sra. Fulhame, muestra un trabajo exhaustivo a lo largo de más de una década, primero en la búsqueda de un resultado puntual, depositar oro y plata sobre seda de manera que se adhiriera firmemente a la tela y, posteriormente, la búsqueda de regularidades en la precipitación de metales a partir de soluciones de sus sales.

Sin ser química por formación ni por profesión, a lo largo de su trabajo mostró conocimientos y técnicas sobre esta ciencia comparables con los más prestigiosos científicos. En el texto son citados los autores más importantes de la época: Lavoisier, Crawford, Kirwan, Fourcroy, Priestley, Bergman, Sage, Gengembre, Macquer, Scheele y otros, ya sea refiriéndose a sus resultados experimentales o criticando o refutando empíricamente las aseveraciones de algunos de ellos. De modo que, a nuestro juicio, los conocimientos químicos que la autora reveló, le hubiesen permitido confrontar, — sobre los temas en que trabajó — con cualquiera de estos autores y salir airosa.

En cuanto a su desempeño experimental, pese a que tuvo que lidiar con la falta de instrumental o reactivos y con estrecheces económicas, se las ingenió para hacer sus experimentos empleando piezas de la cristalería y de la vajilla de su hogar o la máquina del Dr. Nooth, un productor hogareño de agua carbonatada que era un artefacto tan común en esa época como puede ser hoy en día un sifón automático. La forma en que pudo resolver los problemas experimentales hizo que la mayoría de los que comentaron su libro o hicieron alguna referencia a ella, la llamaron “la ingeniosa Sra. Fulhame”.

No cualquier químico aficionado puede trabajar con materiales altamente inflamables como el éter o el fósforo o con sustancias tóxicas como la fosfina o el sulfuro de hidrógeno sin accidentarse.

Es realmente sorprendente la minuciosidad con la que trabajó. Además, no es común que un químico efectúe reacciones inorgánicas y las controle durante meses para cerciorarse de que los reactivos no se degradaron.

En cuanto a la calidad de su técnica, nos remitimos al elogioso comentario que al respecto hicieron Davenport e Ireland en su artículo del *Bulletin for the History of Chemistry* mencionado más arriba.

Además de refutar experimentalmente la Teoría del flogisto, sus resultados pusieron en evidencia errores en algunas de las concepciones vinculadas a los procesos de oxidación reducción. Por ejemplo, mientras que Kirwan supuso que cuando se calcinan los cuerpos combustibles, o se los transforma en ácidos, se combinan en mayor parte con “aire fijo” (CO₂), cuyo producto sería responsable del carácter ácido, — lo que ocurre con el carbón y compuestos orgánicos, — el trabajo experimental de la Sra. Fulhame sobre la combustión del azufre o del fósforo refuta esta teoría.

Pero no sólo refutó por la vía experimental los argumentos de los partidarios de la teoría del flogisto — algo de lo que, extensa e intensamente, se encargaron Lavoisier y sus partidarios — sino que puntualizó diversos errores en la teoría antiflogística. Así, por ejemplo, mientras Lavoisier supuso que en la combustión el calórico y la luz proceden, casi por completo, del aire vital, la Sra. Fulhame hizo notar que al provenir del combustible, sería muy difícil explicar cómo el aire vital libera al “principio oxígeno” de su calórico y de su luz para unirse al combustible. También comprobó que ciertas oxidaciones que Lavoisier sostenía que sólo podían ocurrir a temperaturas elevadas, tenían lugar, en solución, a temperatura ambiente.

Entre las características de los procesos de oxidación reducción, De Fourcroy afirmó que los compuestos de fósforo y azufre “son capaces de tomar oxígeno de los cuerpos”, pero la Sra. Fulhame demostró que si no hay agua, tales reducciones no ocurren.

En la teoría de Lavoisier, un metal reacciona con el “principio oxígeno” mediante lo que en esa época se llamaba “afinidad simple”, la autora hizo notar que el mismo Lavoisier había afirmado que en la Naturaleza las reacciones mediante afinidad simple son muy raras y que en la oxidación de los metales interviene el agua efectuando una reacción por afinidad doble. Ya en 1789, William Higgins había encontrado que la oxidación del hierro sólo procede mediante la intervención del agua.

También mostró el error de la ubicación del azufre en la “Tabla de afinidades del principio oxígeno” de Lavoisier y en la afirmación del científico francés según la cual el carbono se combina directamente con el oxígeno de otras sustancias. Cien años después, Dixon demostraría que tampoco en caliente se combina directamente.

Algunos autores mencionan a Lavoisier como el iniciador de la Química moderna. Otros sostienen, — quizás sin conocer la voluminosa obra de este científico — que con sus trabajos sólo resolvió la disputa acerca de la teoría de la oxidación. Pero la realidad es que, en la década de 1790, en la comunidad científica no había consenso acerca del atomismo o del plenismo y mucho menos de la forma en que se podrían vincular las posibles características de las partículas últimas con los fenómenos macroscópicos. También que la mayoría de los químicos aceptaban la teoría de Lavoisier que sostenía que todos los ácidos contienen oxígeno y que en las sales, el metal está combinado con el oxígeno proveniente del ácido. Siendo esta característica la aceptada mayoritariamente, no es de extrañar que la Sra. Fulhame postulase que el hidrógeno naciente se combina con el oxígeno del

metal, al tratar de describir un mecanismo de reacción para los distintos procesos redox.

La teoría de Lavoisier también establecía que la luz es un “elemento”, que si bien tenía características particulares — como ser prácticamente imponderable — se comportaba como otros elementos en las reacciones químicas. Indudablemente, esa concepción influyó en el análisis que hizo la Sra. Fulhame sobre la reducción de los metales mediante la luz, que la llevó a proponer un mecanismo erróneo para ese proceso.

Más allá de encontrar, por la vía experimental, errores y contradicciones tanto en las afirmaciones de los partidarios de la teoría del flogisto y de sus antagonistas, la Sra. Fulhame se propuso mostrar que el hidrógeno del agua es la única especie química que reduce a los cuerpos oxigenados y que el agua es la única fuente de oxígeno que oxigena a los cuerpos combustibles²²³. Así lo expresó en los comienzos de libro y para llegar a esta conclusión realizó múltiples experimentos que le permitieron descartar las demás alternativas a su hipótesis, por ejemplo, que la reducción ocurre meramente debido a la disolución del compuesto oxigenado, ya que si tal sería el caso, las reducciones deberían producirse en soluciones de otros solventes como el alcohol o el éter.

Pero la hipótesis de la intervención del agua en los procesos redox, — posteriormente corroborada por los trabajos de Dixon, Baker y otros científicos — no es su único mérito. Su aporte principal al desarrollo de la Química radica en su concepción del agua como *catalizador* y la postulación de *mecanismos de reacción* en reacciones catalíticas tanto en medios homogéneos como heterogéneos. Esto es algo que la mayoría de los que comentaron su trabajo o se refirieron a sus reacciones, pasaron por alto. Recién en 1903, Mellor, en su *History of the Water Problem, (Mrs. Fulhame Theory of Catalysis)* hace una referencia explícita a ella como creadora de una teoría sobre el tema. Más avanzado el siglo XX, fue Laidler, — uno de los más afamados especialistas en Cinética Química — quien también haría hincapié en la contribución de la Sra. Fulhame a esta teoría.

Más arriba hemos dado las definiciones de catalizador según Berzelius y según Ostwald. Hoy resulta más apropiado decir que un catalizador es una especie química que figura en la ecuación de velocidad de una reacción química pero no en su ecuación estequiométrica. Con esta definición se indica que el catalizador interviene en la reacción química pero al regenerarse químicamente al cabo del proceso no figura ni como reactante ni como producto en la ecuación que describe a esa transformación. Esa regeneración es la que le permite seguir catalizando otras cantidades de sustancias reaccionantes. Esto fue notado y expresado por la Sra. Fulhame. En la página 81 de su libro leemos: “El azufre atrae al oxígeno del agua mientras que el hidrógeno de esta última se une, en estado nascente, al oxígeno del metal restaurándolo a su forma metálica. De aquí se sigue que el azufre se oxigena por el oxígeno del agua, mientras que el metal es restaurado a su estado combustible. También se deduce que, mediante el hidrógeno del agua y el oxígeno del metal, se forma una cantidad de agua igual a la consumida”. He aquí el encuadre perfecto del agua a la definición de catalizador, ya que es una sustancia que interviene en la reacción química pero que se regenera completamente al cabo de la misma.

²²³ De alguna manera, le estaba dando un significado más preciso al viejo axioma “*corpora non agunt nisi sint soluta*”. (Los cuerpos no actúan a menos que estén disueltos).

Al indicar como procede el agua, la Sra. Fulhame hace una descripción precisa del “mecanismo de la reacción”. Pero esto no es todo, como afirma que el catalizador se regenera al cabo del proceso, puede ser reutilizado para una nueva reacción del mismo tipo. De modo que pequeñas concentraciones de catalizador pueden provocar la formación de cantidades muy grandes de productos. *Este razonamiento es el primero en la historia de la Química* y, en la página 139, la autora lo expresa: “de modo que un dedal lleno de agua sería suficiente para reducir cualquier cantidad de metal, suponiendo que se prevenga el escape del agua y que se disponga de tiempo suficiente”.

No es correcto aplicar el mecanismo general a la acción de la luz sobre la reducción de los metales, aunque tiene como atenuante que el paradigma vigente consideraba que la luz es un elemento. Tampoco fueron acertadas las conclusiones del capítulo IX, ya que en la mayoría de los casos, el reductor no es el ácido sino otra sustancia presente en la solución. Esto se debe al desconocimiento de las características reales de los ácidos que recién comenzarían a explicarse en 1887 con los trabajos de Svante Arrhenius sobre disociación electrolítica y teoría ácido-base.

No se le puede reprochar a la Sra. Fulhame que en el mecanismo general de la acción de agua en las reducciones que experimentó, considerase que el hidrógeno se combina con el oxígeno del “metal”. En una época en que ni siquiera había una teoría atómica estructurada menos se podía suponer que en las soluciones de sales metálicas hay iones disueltos y que la reducción implica pérdida de electrones. Lo que sí se le puede reprochar, desde el punto de vista epistemológico, es la extrapolación de la acción del agua a procesos naturales, como los fenómenos atmosféricos, la respiración o la vegetación, procesos que ella no ensayó.

Es digna de remarcar su afirmación de que “cuando un cuerpo se oxigena otro, al menos, es restaurado al mismo tiempo a su estado combustible y viceversa, cuando un cuerpo es restaurado a su estado combustible otro, al menos, es al mismo tiempo oxigenado” (página 179). Mientras que Lavoisier y sus partidarios se referían a la oxidación como la combinación del principio oxígeno con un material o los partidarios de la teoría del flogisto hablaban de la reducción cuando un material incorpora flogisto, la Sra. Fulhame expresa, por primera vez en la historia de la Química, *que no hay reducción sin oxidación y recíprocamente no hay oxidación sin reducción y que estos dos procesos son complementarios y simultáneos*.

Es también importante su contribución al desarrollo de la fotografía, y así lo testimoniaron Wedgwood, Davy y Herschel.

En cuanto a la supuesta originalidad en el mecanismo de acción del agua en las oxidaciones, es cierto que William Higgins propuso antes que la Sra. Fulhame que el agua cataliza la oxidación del hierro, pero él describió un mecanismo particular y en 1799 reconoció que no estuvo ni estaba en condiciones de formular una teoría general. En cambio, ella propuso un mecanismo aplicable a todas las oxidaciones y reacciones.

Desde el punto de vista epistemológico, encontramos que su hipótesis acerca del mecanismo de reacción no es aplicable a las reducciones fotoquímicas. Si esto fuese cierto, la luz que incide sobre lagos, ríos, mares, etc., descompondría el agua y el hidrógeno de esta sustancia sería el causante de

la reducción de los metales que se encuentren disueltos como sales, con lo que no habría sales de metales en ningún lugar donde haya agua. La hipótesis también falla cuando considera a los ácidos como reductores. Hay ácidos, como el sulfuroso, que actúan como reductores frente a determinadas sustancias, pero en otros casos no se oxidan ni reducen. También hay ácidos, como el persulfúrico o el nítrico que actúan como oxidantes frente a cationes metálicos en solución. Por ello, la validez quedaría restringida a los procesos de oxidación reducción efectivamente corroborados.

La obra de la Sra. Fulhame, no es un trabajo menor, sino que tiene tanta importancia, o más, como la de muchos de los descubrimientos de la época. En 1804, John Dalton formuló los postulados de su Teoría Atómica que, a pesar de su aceptación universal, con el tiempo demostraron muchas incorrecciones.

No pretendemos que al trabajo de la Sra. Fulhame se le asigne la misma importancia que al de Dalton ni que ocupe en la Química el mismo sitio que el maestro escocés. Pero consideramos que por la calidad de su trabajo experimental, por su formulación de una teoría sobre la catálisis, por su propuesta de mecanismo de reacción catalítica del agua en procesos de oxidorreducción, por sus experimentos de reducción fotoquímica, que en cierta medida dieron origen a las técnicas fotográficas, ella debería figurar en los libros de Química contemporánea como figuran, Priestley, Scheele, Lavoisier, Bergman, Cavendish y otros químicos de esa época.

En síntesis:

El análisis exhaustivo de la obra de la Sra. La Sra. Fulhame amerita que sea considerada:

- La primera persona que estableció una teoría de la catálisis sobre bases experimentales.
- La primera persona que postuló un mecanismo de reacción general para procesos redox y
- La primera persona que postuló que los procesos de oxidación y reducción son complementarios y simultáneos.

Para finalizar vale la pena reproducir unos párrafos de un artículo escrito por Charles Watt, publicado en *The Chemist* en el año 1840, quien comentó algunas de las reacciones de la Sra. Fulhame.

Chemistry is indebted to the genius and industry of the late Mrs. Fulhame, (distinguished alike for her talents and her misfortunes,) for a few of the most beautiful experiments and accurate deductions which are to be found in that science.

With the view of improving her broken fortunes, she made a series of experiments in order to enable her to cover ribbons and silks with an external coat of gold and silver. [...] This lady, the widow of a physician, after struggling with a great privations and disappointments, died in abject poverty in a

mean apartment in the vicinity of Soho Square.²²⁴

Berzelius quedó en la historia de la Química como el que introdujo el término “catálisis” aunque en ninguna parte de su obra indicó un mecanismo de reacción en la que interviniese un catalizador. Edouard Buchner, obtuvo el Premio Nobel de Química 1907 por un experimento que mostró que no eran necesarias células vivas de levadura para que las enzimas presentes en ellas catalizaran la fermentación alcohólica. Wilhelm Ostwald, fue galardonado con el Premio Nobel de Química 1909, “En reconocimiento a sus trabajos sobre catálisis...”. Ninguno mencionó el trabajo pionero de la Sra. Fulhame. Espero que este trabajo, aporte un granito de arena al conocimiento y reconocimiento de la obra de esta señora.

Miguel Katz

²²⁴ La Química está en deuda con el genio y la laboriosidad de la difunta Sra. Fulhame (distinguida tanto por su talento como por sus infortunios) por unos de los más bellos experimentos y precisas deducciones que se puedan encontrar en la ciencia.

Con el objeto de mejorar su quebrada fortuna, hizo una serie de experimentos a fin de lograr cubrir cintas y sedas con cubiertas superficiales de oro y de plata. [...] Esta dama, la viuda de un médico, después de luchar con grandes privaciones y decepciones, murió en pobreza abyecta en un apartamento medio en las vecindades de Soho Square (en aquella época una de las zonas marginales de Londres). **Charles Watt**, “On the Reduction of Gold and Silver, to the Metallic State from their Solutions in Acids”. *The Chemist, or Reporter of Chemical Discoveries and Improvements, and Protector of the Rights of the Chemist and Chemical Manufacturer*. Edited By Charles Watt, Esq., & John Watt. Jun. Vol. I. London. 1840. pp. 97 – 101.

BIBLIOGRAFÍA

Beccheri, J.J., (1738): *Physica Subterranea, Profundam Subterraneorum Genesin e Principiis Hucusque Ignotis.* Lipsiae.

Bergman, T. O., (1788): *Physical and Chemical Essays*, Vol. I y II, J. Murray. London.

Bergman, T. O., (1791): *Physical and Chemical Essays*, Vol III, G. Mudie. Edinburgh.

Berthelot, M., (1889): *Introduction a l'étude de la Chimie. Des anciens et du moyen age.* Georges Steinheil Editeur. Paris.

Berzelius, J. J., (1830): *Traité de Chimie.* Tome II. Premier Ed. Française. Firmin Didot Frères, Paris.

Berzelius, J. J., (1845) : *Traité de Chimie.* Seconde Ed. Française. Tome I. Firmin Didot Frères, Paris.

Bibliothèque Britannique ou Recueil, Tome Sixieme. *Science et Arts.* Genève. (1797)

Bourdoncle, B., (2003): *Dix-sept histoires de la Chimie.* Editions de l'écureuil. Paris.

Boyle, R., (1672): "New Experiments touching the Relation betwixt Flame and Air" en **Birch, J.;** (1744): *Life of Boyle, Works.* Vol. III.

Cavendish, H., Experiments on air. *Trans. Royal Society.* Vol. LXXIV, 119 – 153. (1784)

Crawford, A., (1788): *Experiments and Observations on Animal Heat and the Inflammation of Combustible bodies.* Second Edition. J. Johnson. London.

de Sulzbach, P. E., (1489): Clavis philosophorum ludus puerorum et labor en *Theatrum Chemicum Præcipuos Selectorum Auctorum Tractatus de Chemiæ et Lapidis Philosophici.* Vol. IV, (1550).

Dumas, J. B., (1837) : *Leçons sur la philosophie chimique professes aux Collège de France... recueillies par M. Bineau.* Ebrard. Paris.

Dumas, J.B., (1878): *Leçons sur la philosophie chimique.* Seconde édition. Gauthier - Villars. Paris.

- Ferguson, J., (1906):** *Bibliotheca Chemica*. Vol. II. J. Maclehose & Sons. Glasgow.
- Fourcroy, A. F., (1796):** *Elements of Chemistry and Natural History*. Vol. II. J. Murray. London.
- Fulhame, E., (1794):** *An Essay on Combustion, with a view to a New Art of Dying and Painting wherein the Phlogistic and Antiphlogistic Hypotheses are Proved Erroneous*. J. Cooper. London.
- Hilditch, T. P., (1911):** *A Concise History of Chemistry*, D. Van Nostrand Company. New York.
- Hofer, F., (1866):** *Histoire de la Chimie*, T. I y II. Firmin Didot Frères, Paris.
- Holmyard, E. J., (1931):** *Makers of Chemistry*. Oxford University Press. Oxford.
- Hooke, R., (1665):** *Micrographia, or some Physiological Descriptions of Minute Bodies made by Magnifying Glasses with Observations and Inquiries Thereupon*. Reimpreso por Dover Phoenix Editions. Phoenix. (2003).
- Kim, M. G.,** The “Instrumental” Reality of Phlogiston. *HYLE-International Journal for Philosophy of Chemistry*, Vol. 14, No.1 (2008), pp. 27-51.
- Kirwan, R., (1788):** *Essai sur le phlogistique et sur la constitution des acides. Avec des Notes de M.M. de Morveau, Lavoisier, de la Place, Monge, Berthollet & Fourcroy*. Paris.
- Ladenburg, A., (1900):** *Lectures on the History of the Development of Chemistry Since the Time of Lavoisier*. The Alembic Club. Edinburgh.
- Macquer, M., (1775):** *Elements of the Theory and Practice of Chymistry*. The Third Edition. Vol. I. J. Nourse. London.
- Mayow, J., (1674):** *Medico-Physical Works*. Reprinted by The Alembic Club. Edinburgh. (1907).
- Muirhead, J. P., (1859):** *The Life of James Watt*. Second Edition. John Murray. London.
- Partington, J. R., (1937):** *A Short History of Chemistry*. Macmillan and Co. London.
- Pattison Muir, M. M., (1907):** *A History of Chemical Theories and Laws*, J. Wiley & Sons. New York.
- Priestley, J., (1775):** *The Discovery of Oxygen*. Part I. Reprinted by The Alembic Club. Edinburgh, (1912).
- Priestley, J., (1790):** *Experiments and Observations on Different Kinds of Air*. Vol. I. y II. T. Pearson. Birmingham.
- Priestley, J., (1892):** *Scientific Correspondence*. H.C. Bolton. New York.

Priestley, J., (1772) *Directions for impregnating water with fixed air; in order to communicate to it the peculiar Spirit and Virtues of Pyrmont Water.* J. Johnson. London.

Rey, J., (1630): *Sur la recherché de la cause pour laquelle l'estain & le plomb augmentent de poids quand on les calcine.* Reimpreso por Librairie Scientifique A. Hermann, Paris. (1907).

Sage, M., (1772): *Éléments de Mineralogie Docimastique.* P. de Lormel. Paris.

Scaliger, J. C., (1582): *Exotericarum Exercitationum Liber XV De Subtilitate ad Hieronymum Cardanum* Wechelialis, Hannover. Rerpinted by The Alembic Club. Edinburgh (1907)

Scheele, C. W. ;(1786): *Chemical Essays.* J. Murray. London.

Scheele, C. W., (1777): *The Discovery of Oxygen, (Part II),* Reprint by The Alembic Club. Edinburgh. (1912).

Thomson, T., (1831): *The History of Chemistry.* Vol. I y II. Coburn – Bentley. London.

Thorpe, E., (1909): *Chemistry, from the Earliest Time to Middle of the Nineteenth Century,* G.P. Putnam Sons. London.

Thorpe, E., (1911) : *Essays in Historical Chemistry.* Macmillan & Co., London.

Tilden, W. A., (1899): *A Short History of the Progress of Scientific Chemistry.* Longman, Green and Co. London.

Von Meyer, E., (1869): *Geschichte der Chemie von der Ältesten zeiten biz zur gegenwart.* Verlag von Veit & Comp. Leipzig.

ÍNDICE ALFABÉTICO

A

acetato de plomo, 48, 49, 50, 58, 63, 67, 71, 73, 77
 ácido sulfúrico, 24, 28, 38, 39, 46, 48, 50, 51, 64, 65, 69, 86, 93
An Essay on Combustion, vi, 1, 41, 44, 48, 49, 99, 103, 104, 125
 Athel Cornish-Bowden, 112
 azufre, vi, 8, 13, 20, 23, 24, 25, 30, 44, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 68, 69, 70, 72, 79, 87, 93, 100, 105, 107, 110, 111, 118, 120

B

Bacon, Francis, 3, 19
 Baker, Herbert Brereton, 111, 112, 119
 Bayen, Pierre, 27
 Beccher, Johann Joachim 19, 20, 22, 23, 25, 43
 Bergman, Tobern Olof, 26, 52, 90, 93, 97, 99, 101, 117, 121, 124
 Berthollet, Claude Louis, 39, 92, 125
 Berzelius, Jøns Jakob, iv, 49, 64, 82, 111, 112, 119, 122, 124
 Black, Joseph, 26, 27, 28, 31
 Bladgen, Charles, 35, 37
 Boyle, Robert, 7, 8, 12, 13, 14, 17, 18, 19, 29, 124

C

Cæsalpinus, Andreas, 9
 cal, 7, 10, 11, 12, 18, 23, 24, 25, 26, 27, 29, 32, 33, 34, 35, 38, 43, 97

calcinación, vi, 2, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 18, 21, 22, 24, 26, 30, 35, 38, 39, 43, 44, 45, 52
 calórico, vi, 31, 32, 33, 43, 44, 45, 46, 65, 72, 74, 75, 88, 92, 93, 97, 106, 107, 118
 calx, 23, 33, 35
 carbón, vi, 6, 11, 13, 23, 24, 25, 27, 29, 30, 44, 45, 75, 76, 77, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 87, 93, 94, 100, 105, 107, 108, 111, 118
 Cardano, Girolamo, 9
 catálisis, iii, 1, 3, 4, 5, 82, 111, 112, 121, 122
 catalizador, 1, 2, 4, 5, 64, 79, 81, 82, 112, 119, 120, 122
 Cavendish, Henry, iii, 26, 27, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 121, 124
 ciencia normal, vi, 24, 41
 Cinética Química, iii, 4, 119
 cloruro de arsénico, 49, 58, 63, 67, 71, 73, 77, 91
 cloruro de cinc, 49, 63
 cloruro de estaño, 49, 58, 63, 67, 71, 73, 77, 90
 cloruro de mercurio, 49, 50, 57, 63, 67, 71, 73, 77, 90
 Coindet, Robert Jean-François, 105
 combustión, iv, vi, 2, 3, 5, 7, 8, 12, 13, 15, 17, 18, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 35, 37, 38, 39, 41, 42, 43, 45, 46, 56, 61, 62, 72, 92, 93, 94, 96, 100, 101, 102, 106, 108, 118
 Cullen, William, 26

D

Davenport, Derek A., 112, 118
 Dixon, Harold Baily, 110, 111, 118, 119
 Dr. Nooth, 47, 48, 117
 dram, 89

E

ecuación de velocidad, 4, 5, 120

F

flogisto, vi, 1, 18, 23, 24, 25, 26, 27, 30, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 41, 43, 57, 60, 63, 68, 72, 74, 80, 86, 87, 88, 92, 100, 118, 119, 120

fosfina, vi, 72, 73, 75, 79, 107, 117

fósforo., 23, 54, 56, 58, 60, 72

fotografía, vi, 51, 114, 115, 121

Fourcroy, Antoine François, Conde de, 39, 44, 96, 97, 98, 106, 107, 117, 118, 125

Fulhame, Elizabeth iii, vi, 1, 2, 3, 5, 41, 42, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 52, 54, 55, 56, 58, 59, 60, 61, 63, 64, 65, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 73, 75, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 86, 87, 88, 89, 91, 92, 93, 94, 96, 97, 98, 99, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 125

Fundamenta Chymiaë, 20

G

Gengembre, Philippe 72, 80, 117

George Pearson, 40

Griffiths, Ralph, 103

Guyton de Morveau, Louis-Bernard, 26

H

Higgins, William, iii, 113, 114, 118, 121

Hofer, Ferdinand 111, 125

Hooke, Robert, 7, 8, 13, 14, 15, 16, 17, 30, 125

Hume, David, 3

Huygens, Christiaan, 19

I

Ireland, Kathleen, 112, 118

K

Kirwan, Richard, vi, 31, 34, 36, 38, 39, 40, 43, 44, 45, 59, 60, 80, 92, 96, 97, 98, 117, 118, 125.

L

Laidler, Keith, 112, 113, 116, 119

la Place, Pierre Simon de, 37

Lavoisier, Antoine-Laurent, 2, 1, 3, 5, 8, 12, 18, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 35, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 49, 53, 54, 60, 65, 72, 80, 81, 83, 86, 87, 88, 93, 101, 105, 107, 117, 118, 119, 120, 121, 125

Le Roi, Jean Baptiste, 37

Leibniz, Gottfried Wilhelm, 19

Lentin, Agustin Gottfried Ludwig, 1, 104

Libavius, Andreas, 9

limaduras de hierro, 47, 48, 50, 51

Locke, John, 3

M

Macquer, Pierre Joseph, 26, 86, 87, 117, 125

Mayow, John, 7, 17, 18, 28, 30, 125

mecanismo de reacción, iii, 1, 5, 52, 53, 60, 63, 64, 82, 87, 93, 100, 101, 112, 114, 119, 121, 122

Mellor, Joseph William, 111, 119

Meusnier de La Place, Jean Baptiste, 37

Monge, Gaspard, 39, 40, 125

N

Neumann, Caspar, 26

nitrate de bismuto, 49, 67, 71, 73, 77

nitrate de plata, 47, 49, 57, 61, 66, 70, 76, 85, 115

O

oro, 1, 3, 7, 20, 26, 41, 46, 47, 48, 49, 50, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 61, 65, 66, 69, 70, 73, 76, 79, 84, 85, 99, 106, 107, 108, 109, 115, 117, 122

Ostwald, Wilhelm, 82, 119, 122

oxidación, iii, vi, 1, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 15, 38, 52, 63, 92, 93, 96, 98, 100, 101, 103, 105, 106, 110, 112, 113, 114, 118, 119, 120, 121, 122

óxido-reducción, 1

P

Partington, James Riddick, 35, 90, 113, 125
 Paulze, Marie-Ann Pierrete, 39
 Physica Subterranea, 19, 20, 124
 plata, 1, 3, 7, 9, 28, 34, 41, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 56, 57, 58, 59, 61, 66, 70, 73, 76, 84, 85, 89, 97, 98, 99, 106, 107, 111, 114, 115, 117, 122
 Poppius, Homerus, 11, 18
 Priestley, Joseph, iii, 1, 26, 27, 28, 29, 33, 34, 35, 36, 40, 41, 45, 47, 65, 81, 95, 101, 106, 117, 121, 126
 principe oxygene, 50, 65

R

reducción, iii, vi, 1, 2, 3, 5, 6, 23, 24, 25, 26, 27, 33, 34, 38, 39, 41, 43, 44, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 98, 99, 100, 101, 105, 106, 107, 109, 112, 114, 115, 118, 119, 120, 121, 122
 Revolución Química, 1
 Rey, 10, 11, 12, 18, 30, 126
 Royal Society, 1, 3, 36, 37, 40, 41, 115, 124

S

sal de oro, 46, 54, 58, 107
 Scaliger, Julius Cæsar, 9, 126
 Scheele, Carl Wilhelm, 26, 27, 28, 29, 30, 86, 87, 97, 101, 117, 121, 126
 Stahl, Georg Ernest, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 34, 38, 39, 43
 sulfato de cobre, 49, 57, 63, 67, 71, 73

sulfato de hierro, 49, 58, 63, 67, 71, 73, 76, 77, 91
 sulfuro de hidrógeno, vi, 65, 69, 70, 71, 72, 74, 79, 105, 107, 110, 117
 sulfuro de potasio, 25, 65, 66, 67, 69
 sulfuros alcalinos, vi, 65, 68, 79
 tartrato de antimonio, 49, 63, 67, 71, 73, 77

T

Teoría del flogisto, 1, 118
 Thomas Thomson, 109, 111
 Thompson, Benjamin Count Rumford, 107, 108.
 Tillet, 26
 Twiss, 108

V

van Helmont, 7, 31
 Vandermonde, 37
 Venel, 26
 von Meyer, 111
 von Sulzbach, Paulus Eck, 8, 9, 124

W

Wartire, 33, 35
 Watt, James, iii, 33, 125
 William Austin, 40
 Woodhouse, 106

En *Las teorías químicas de la Sra. X*. El autor hace una descripción de las teorías acerca de la combustión y la calcinación existentes en el siglo XVIII, sus antecedentes y sus contradicciones, resulta de las cuales surgió triunfante la llamada Teoría de Lavoisier. En ese contexto, la esposa de un médico londinense, al experimentar el depósito de oro y plata sobre telas, fue descubriendo que para la reducción de sales de metales es imprescindible la presencia de agua. Eso la llevó a investigar si la presencia de agua es requerida para otros procesos de oxidorreducción. Su comprobación la llevó a elaborar la teoría de que el agua actúa como catalizador de los procesos redox a la vez que a postular los mecanismos de reacción en los que interviene el agua. Otro resultado importante fue la conclusión de que la oxidación y la reducción, que hasta su época se estudiaban como procesos independientes, son procesos simultáneos y complementarios. Un "afamado científico" — todo hace suponer que fue Joseph Priestley — le propuso apadrinar su trabajo ante la Royal Society, pero el mismo fue rechazado. Se supone que los motivos que provocaron el rechazo fueron tres: La refutación que la autora hizo de algunos conceptos fundamentales de la Teoría de Lavoisier, que en 1793 era considerada como el paradigma científico vigente, el hecho de no ser conocida como investigadora y el hecho de ser mujer. Por eso, ella hizo editar a sus expensas los resultados de sus investigaciones y las conclusiones que obtuvo. El libro salió a la luz en 1794 y en 1798 fue traducido al alemán — aunque en una versión bastante libre. Por su trabajo, fue nombrada Miembro Honorario de la Sociedad Química de Filadelfia y su libro fue reeditado en 1810. Con el transcurso del tiempo su obra fue cayendo en el olvido al igual que la información sobre su vida, al punto que solo se la conoce por el apellido del esposo y no se sabe cuando nació ni cuando falleció.

Durante el siglo XX, la obra de esta mujer fue rescatada del olvido y comenzó a ser revalorada ya que ella muestra que la autora fue la primera persona que estableció una teoría de la catálisis, una concepción sobre mecanismos de reacciones químicas y la complementariedad de los procesos de oxidación y reducción.



Miguel Katz, además de ser Profesor en Química y Licenciado en Enseñanza de la Química, es Doctor en Epistemología e Historia de la Ciencia. A lo largo de su extensa carrera ha sido docente de Historia de la Ciencia en varias instituciones argentinas, así como en el Instituto Superior del Profesorado "Dr. Joaquín V. González" donde alternó su pasión por esta disciplina con el dictado de cursos de Mecánica Cuántica y Termodinámica. Ha sido Consultor del Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo en temas de su especialidad y ha escrito innumerables trabajos sobre distintos aspectos de la Química.

