

Richard Chenevix, un gran químico desconocido. Parte 2. Investigación en ácido sulfúrico, cloro y sus derivados, nomenclatura, filosofía química y sustancias orgánicas

Jaime Wisniak

Resumen: En este segundo artículo analizando la obra científica de Richard Chenevix (1774-1830), se presentan los resultados que obtuvo en la investigación del ácido sulfúrico y sulfatos, del cloro y sus derivados, así como sus aportaciones a la nomenclatura, la filosofía química, la mineralogía, la cristalografía y los derivados del ácido acético y el aislamiento, aunque no caracterización de la acetona.

Palabras clave: Acetatos, acetona, cloro, mineralogía, nomenclatura química.

Abstract: In this second article, we continue reporting the scientific contributions of Richard Chenevix (1774-1830) in many topics, including sulfuric acid and sulfates, chlorine and its derivatives, nomenclature, chemical philosophy, mineralogy, crystallography as well as the study of acetic acid, acetate and the isolation (but not characterization) of acetone.

Keywords: Acetates, acetone, chlorine, mineralogy, chemical nomenclature.

En el artículo anterior se presentó un resumen de la biografía Richard Chenevix (1774-1830), un científico prolífico a caballo entre los siglos XVIII y XIX con interés también en la obra literaria. También se mostró un resumen de sus investigaciones en níquel y sus compuestos, la identificación del paladio, compuestos de antimonio medicinales y arseniatos metálicos.¹

Investigaciones en ácido sulfúrico y sulfatos

En su artículo sobre los arseniatos,² Chenevix mencionó que había una gran disparidad entre los valores reportados en la bibliografía acerca del contenido de azufre en las piritas. Chenevix creía que el error se debía a una combustión parcial y acidificación del radical por el ácido nítrico empleado para disolver el mineral, lo que dejaba parte del ingrediente sin reaccionar. Según Antoine-François Fourcroy (1750-1809) (Figura 1),³ 100 partes de ácido sulfúrico contenían 71% azufre y 29% oxígeno, y de acuerdo a Lavoisier,⁴ el sulfato de bario contenía 33% de ácido. Conforme a los datos de Lavoisier, el sulfato de bario debiera contener 23,43% azufre



Figura 1. Antoine-François Fourcroy.

y no el reportado por Fourcroy. Estas discrepancias llevaron a Chenevix a ejecutar un estudio detallado del análisis del sulfato de bario.⁵

De acuerdo con Chenevix, la cantidad real de ácido producida por la combustión de cualquier base acidificable podía ser determinada por dos procedimientos: por combinación directa en una sal que contuviera proporciones conocidas de metal y ácido; o preparando el ácido absolutamente libre de agua. El primer método arrastraba consigo todos los errores analíticos típicos, mientras que el segundo era más defectuoso por la dificultad en separar el ácido de toda el agua que lo acompañaba.⁵

Chenevix utilizó el siguiente procedimiento experimental. Calentó una mezcla de ácido concentrado y azufre puro en una retorta hermética conectada a una botella Woulfe de lavado y a una bomba neumática. Todo el líquido que pasaba era devuelto a la retorta hasta que el azufre se disolvía completamente. Durante este proceso, el azufre no se evaporaba y tampoco se producía anhídrido sulfuroso (dióxido de azufre, SO₂). A continuación, todo el líquido contenido en la retorta se neutralizaba con una solución de nitrato de bario, seguido por una separación y secado del precipitado de sulfato de bario. Comparando el peso de azufre empleado con el peso del sulfato de bario obtenido llevó a Chenevix a concluir que



J. Wisniak

Department of Chemical Engineering,
Ben-Gurion University of the Negev,
Beer-Sheva, Israel 84105
C-e: wisniak@exchange.bgu.ac.il

Recibido: 05/01/2014. Aceptado: 08/02/2014.

100 partes de sulfato de bario contenían 14,5 de azufre en vez de las 23,43 reportadas por los franceses.⁵

En seguida Chenevix preparó el sulfato de calcio agregando ácido sulfúrico a una disolución de carbonato de calcio puro en ácido clorhídrico, seguido por calentamiento de la solución en un crisol de platino hasta eliminación total de los compuestos volátiles (agua y ácido clorhídrico). En base al peso de la sal calcinada y del carbonato de calcio original, Chenevix dedujo que el sulfato de calcio contenía 57% de óxido de calcio y 43% de ácido sulfúrico real (seco). En seguida disolvió 100 partes de sulfato de calcio en una solución de ácido oxálico acidificada con ácido clorhídrico, seguido por adición de nitrato de bario. El precipitado de sulfato de bario separado y secado pesó 183 partes. Dado que 183 partes de sulfato de bario contenían tanto ácido sulfúrico como 100 partes de sulfato de calcio, indicaba que el sulfato de bario contenía 23,5% de ácido. El experimento anterior había demostrado que tratando 14,5 partes de azufre con ácido nítrico lo llevaba a formar la parte de ácido sulfúrico contenido en 100 partes de sulfato de bario, por lo tanto, 100 partes ácido sulfúrico real debían contener 61,5% de azufre y 38,5% de oxígeno.⁵

Chenevix atribuyó el error del análisis reportado por Fourcroy y Lavoisier a las siguientes causas: a) parte del azufre se había evaporado durante la combustión; b) todo el azufre no se había convertido en anhídrido sulfúrico (trióxido de azufre, SO_3) y permanecía como SO_2 ; y c) durante el reflujo, parte del ácido destilaba junto con el agua, o parte del agua se quedaba con el ácido en el calderón.⁵

Investigaciones sobre el cloro, el dióxido de cloro y el ácido perclórico

Los siguientes antecedentes servirán de ayuda para entender las ideas de Chenevix en el tema.⁶ La escuela francesa de química seguía las ideas de Lavoisier y suponía, en un comienzo, que todos los ácidos contenían oxígeno. El oxígeno no era solamente necesario para producir acidez, también debía estar presente en una dosis adecuada. Lavoisier había clasificado los compuestos en cuatro categorías, dependiendo de su grado de oxigenación. El primer grado estaba formado por los óxidos; el segundo por los ácidos terminando en *eaux*, como *nitreux* (nitroso) y *sulfureux* (sulfuroso); el tercer grado correspondía a los ácidos terminando en *ique*, como *nitrique* (nítrico) y *sulfurique* (sulfúrico); y el último grado por los compuestos que llevaban la palabra *oxygéné*, como *acide muriatique oxygéné* (ácido muriático oxigenado). Un hecho interesante era que el ácido muriático oxigenado era algo anómalo porque era menos ácido que el ácido muriático. Lavoisier consideraba que el ácido muriático era el óxido (MuO) del elemento hipotético *murium* (Mu); y, por lo tanto, opinaba que el ácido muriático oxigenado debía ser MuO_2 , y en consecuencia, lo llamó gas oximuriático. Para Carl Scheele (1742-1786) era gas oximuriático o ácido muriático oxigenado, porque creía que era un óxido de muriático (ácido clorhídrico).

El estado de la química en aquella época llevó a dos hipótesis respecto a la naturaleza del ácido oximuriático. Por una parte, Scheele imaginó que era muriático *menos* hidrógeno, por otra parte, Claude-Louis Berthollet (1748-1822) y



Figura 2. Humphry Davy.

Lavoisier supusieron que se trataba de ácido muriático *más* oxígeno. Berthollet notó que dado que una porción notable de muriato de potasio (KCl) siempre se formaba con el muriato hiperoxigenado, la cantidad de oxígeno relativa a la del ácido era mayor en la sal que en el ácido muriático oxigenado liberado.⁶

Fue Humphry Davy (1778-1819) (Figura 2) el que demostró de manera inequívoca que el cloro era un elemento. Davy estudió en detalle la reacción entre el ácido oximuriático con oxígeno porque había notado que las propiedades del gas variaban con el procedimiento empleado para prepararlo. El gas preparado a partir del manganeso tenía propiedades uniformes, un color amarillo verde pálido, se quemaba fácilmente con metales y se combinaba con el hidrógeno sin depositar humedad. El gas producido por la acción del ácido muriático sobre las sales llamadas hiperoximuriatos (el superoximuriato de Berzelius) tenía propiedades muy diferentes de acuerdo al método de producción y colección. Por ejemplo, la reacción de una gran cantidad de ácido muriático con una cantidad pequeña de sal, producía un gas similar al obtenido mediante manganeso. El gas liberado usando una gran cantidad de sal no sólo tenía un color totalmente diferente (amarillo verde brillante), sino a veces explotaba cuando era transferido de un recipiente a otro. Davy creía que la descomposición del gas producía ácido oximuriático y oxígeno. Davy estudió la reacción con compuestos tales como fósforo, arsénico, hierro, carbón, óxido nitroso, y azufre, y concluyó que había preparado un nuevo derivado del ácido oximuriático (ClO_2), que sugirió llamar *eucloro* (euchlorine) o ácido *euclórico* (*euchloric acid*). Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) prefirió el nombre *superoxidum muriaticum*.⁶

Chenevix estudió en detalle la cuestión de los estados diferentes del ácido muriático.*⁷ En la parte inicial de su artículo escribió que sus experimentos demostraban que el ácido muriático (HCl) existía en la forma de ácido oxigenado (Cl) y ácido muriático hiperoxigenado (ClO_2 , perclórico). El ácido contenido en el muriato hiperoxigenado de potasio era ácido muriático en un estado particular de combinación con oxígeno. Con el fin de determinar la proporción de oxígeno en el ácido hiperoxigenado, Chenevix destiló 100 partes

* En una nota al pie del título de este artículo, Chenevix agregó que prefería la palabra *oxygenized* a *oxygenated*, porque *ate* era la terminación apropiada para el nombre de sales formadas por ácidos cuyo nombre terminaba en *ic*.

de la sal en un matraz de vidrio recubierto y recogió 38,3 partes de oxígeno. Posteriormente agregó nitrato de plata al residuo en el matraz y obtuvo una cantidad de muriato de plata (AgCl) equivalente a 20 partes de ácido muriático. Un balance de materia de todas estas operaciones indicó que el ácido muriático hiperoxigenado estaba compuesto de 65% peso de oxígeno y 35% de ácido muriático. Posteriormente pasó una corriente de ácido muriático oxigenado a través de una solución de hidróxido de potasio y, a continuación, destiló el licor hasta sequedad. Esta vez observó que no había desprendimiento o absorción de oxígeno, de modo que ahora la misma cantidad se había condensado en el muriato hiperoxigenado de potasio como la que estaba en una cantidad relativa de ácido muriático oxigenado. El análisis de la sal indicó que contenía 84% de muriato de potasio y 16% de muriato hidroxigenado de potasio, un resultado que señalaba que el ácido muriático oxigenado contenía 16% en peso de oxígeno y 84% de ácido muriático.⁷

Chenevix estudió numerosas sales del ácido muriático oxigenado (potasio, sodio, bario, estrontio, calcio, magnesio, amonio, cobre, hierro, plomo, y plata) y encontró que se descomponían inmediatamente en muriatos comunes e hiperoxigenados, lo que demostraba que la afinidad del ácido muriático hiperoxigenado por las sales salificables era mayor que la del ácido muriático oxigenado. A continuación examinó los muriatos hiperoxigenados y encontró que el ácido era eliminado por todos los otros ácidos, a excepción de los ácidos benzoico, acético, bórico, prúsico, y carbónico (CO_2), y que la afinidad de las sales salificables y térreas decrecía en el orden potasio, sodio, bario, estrontio, calcio, amonio, magnesio, aluminio, y silicio. De acuerdo a Chenevix, el muriato hiperoxigenado de potasio podía existir en dos estados y utilizó esta sal para tratar de separar el ácido. Añadiendo ácido sulfúrico resultaba en una fuerte crepitación y generación de un líquido de color naranja que desprendía humos verde amarillo. Al calentar para destilar se producía inmediatamente una explosión violenta (en estos experimentos el Dr. Vandier, ayudante de Chenevix, fue seriamente herido y casi perdió la vista). Enfriando con hielo permitía recoger la primera fracción del ácido en forma de cristales naranjas octaédricos.⁷

Para Chenevix las sales más interesantes formadas por la combinación de ácido muriático en sus diferentes estados, eran las que tenían por base los óxidos de mercurio. Muchos químicos habían descrito en forma contradictoria la naturaleza de las sustancias conocidas bajo los nombres de calomel [cloruro de mercurio (I), Hg_2Cl_2] y sublimado corrosivo [cloruro de mercurio (II), HgCl_2]. Berthollet, por ejemplo, había pensado inicialmente que el ácido en el sublimado corrosivo estaba en un estado que él denominó ácido marino deflogisticado. Fourcroy opinaba que este compuesto era muriato hiperoxigenado. Chenevix llevó a cabo una serie de experimentos que lo condujeron a descubrir una sal nueva, que era realmente el muriato hiperoxigenado de mercurio. Inicialmente trató una solución de sublimado corrosivo con hidróxido de potasio y luego separó y secó el líquido resultante. Un análisis del mismo indicó que contenía sólo muriato de potasio (KCl), sin trazas de ácido muriático hiperoxigenado. Tratamiento de la solución con nitrato de plata produjo un abundante precipitado blanco. Los resultados de sus experimentos llevaron a Chenevix a concluir que en el sublimado corrosivo

el ácido combinado con el mercurio era el muriático (HCl) y no el muriático hiperoxigenado. El análisis de este compuesto señaló que contenía 82% de óxido de mercurio y 18% de ácido muriático. Además, Chenevix concluyó que en esta sal el óxido de mercurio estaba un 15% oxidado.⁷

El análisis de calomel indicó que contenía 88,5% de óxido de mercurio y 11,5% de ácido muriático, de modo que el sublimado corrosivo contenía 6,5% más ácido y sólo 2,8% más de oxígeno que el calomel (para la misma cantidad de mercurio). Además, Chenevix encontró que una disolución de sublimado corrosivo en contacto con un trozo de cobre depositaba calomel purísimo, mientras que el paso de una corriente de ácido muriático oxigenado (cloro) a través de una solución acuosa de óxido rojo de mercurio generaba un verdadero muriato oxigenado, más soluble que el sublimado corrosivo y distinguible por su olor al ser descompuesto por el ácido sulfúrico, o un ácido débil, al mismo tiempo que el óxido residual tenía un color café oscuro.⁷

Chenevix terminó su artículo con las siguientes observaciones: “*El ácido muriático es para nosotros un cuerpo simple, pero posee propiedades ácidas fortísimas; por lo tanto, por analogía, suponemos que contiene oxígeno. Pero, ¿acaso no es ésta una conclusión precipitada? ¿Acaso no estamos extremadamente dudosos de la existencia de oxígeno en el ácido prúsico (HCN)? Y por el contrario, ¿acaso no estamos seguros de que el hidrógeno sulfurado (H_2S), que posee muchas características de los ácidos, no contiene oxígeno? No tenemos ninguna prueba de la oxigenación de los ácidos fluorico (HF) y borácico (bórico), no obstante, no podemos afirmar que cualquiera de estos ácidos existe en tres estados de combinación con el oxígeno, y que el ácido muriático es el único radical para el cual admitimos este hecho. No debemos pretender limitar el número de grados de combinación entre los cuerpos combustibles y el oxígeno; debemos hablar con certeza sólo de aquellos hechos que pueden ser probados*”.

Chenevix fue más allá y propuso que la nomenclatura correcta de los estados del ácido muriático que debiera ser radical muriático, ácido muriatoso, ácido muriático, ácido muriático oxigenado, y ácido muriático hiperoxigenado.⁷

Nomenclatura química

Según Chenevix, los químicos, antes de la publicación de la nueva nomenclatura química (de Lavoisier), se afanaban en mejorar el lenguaje científico tratando de introducir nombres más apropiados, desechando “*aquellas palabras bárbaras que el charlatanismo y amor al misterio habían introducido en la química*”.⁸ Durante el siglo XVIII hubo muchos intentos para construir una nomenclatura química sistemática. En Francia, estos esfuerzos fueron liderados por Guyton de Morveau, al sugerir diversas opciones para simplificar y hacer más preciso el nombre de diversas sustancias. Sus sugerencias más significativas estuvieron contenidas en una memoria publicada en 1782, en la cual proponía que el nombre de sustancias compuestas debía reflejar su composición, por ejemplo, el nombre de una sal debiera indicar el ácido y la sal que la formaban.⁹ Las ideas de Guyton de Morveau fueron aceptadas y soportadas por la mayoría de los químicos de su tiempo, tal como Bergman, Berthollet, Carl Justers Ludwig von Crell (1712-1793), Felice Fontana (1730-1805), Fourcroy, Richard

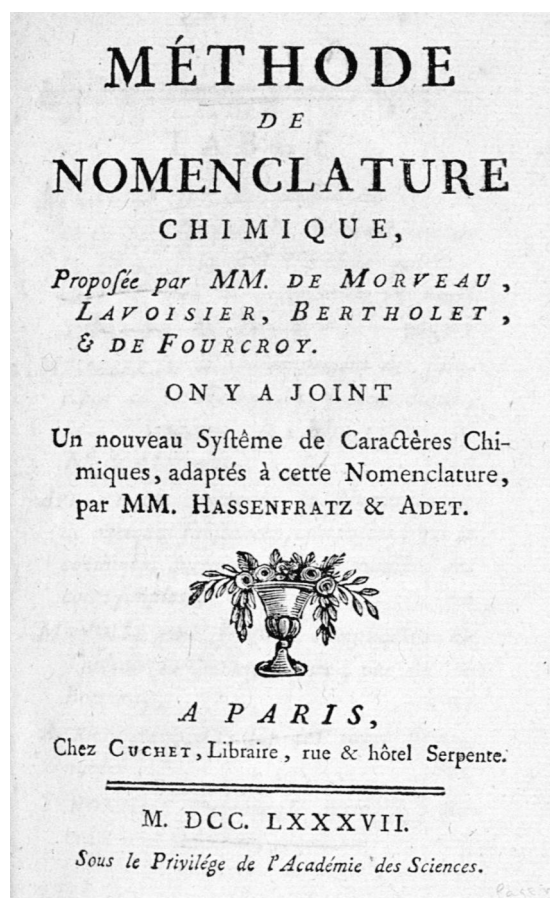


Figura 3. Portada de *Méthode de Nomenclature Chimique*.

Kirwan (1733-1812), y Pierre-Joseph Macquer (1718-1784), y atacadas por unos cuantos como Jean-Claude La Méthérie (1743-1817) y Balthazar-Georges Sage (1740-1824), quienes aducían que la nueva nomenclatura (de Guyton de Morveau) era “bárbara, incomprensible y sin etimología”. Finalmente, la clasificación de Guyton de Morveau fue aceptada oficialmente después de que fuera presentada en 1787 a la *Académie des Sciences* de Francia a través del libro *Méthode de Nomenclature Chimique* (Figura 3),¹⁰ firmado simultáneamente por Guyton, Berthollet, Fourcroy y Lavoisier. Un anexo a este libro contenía el esquema de nuevos símbolos químicos propuesto por Jean-Henri Hassenfratz (1755-1827) y Pierre August Adet (1763-1832).

Sorprendentemente, la reforma lógica del lenguaje químico, presentada por estos autores, no recibió el apoyo completo de los árbitros nombrados por la Academia [Antoine Baumé (1728-1804), Louis-Claude Cadet de Gassicourt (1731-1799), Jean Darcet (1725-1801), y Sage] para examinar la propuesta. Estos tres científicos eran abiertamente partidarios de la teoría del flogisto, y como tales opinaban: “Creemos necesario someter esta nueva teoría, así como su nomenclatura, al examen del tiempo, al impacto de los experimentos, a las dudas que ha generado, en resumen, al juicio del público como único tribunal. Entonces ya no será una teoría, se habrá convertido en una serie de hechos o en un error. En el primer caso proporcionará una base sólida para el conocimiento

humano; en el segundo caso, pasará al olvido junto con las otras teorías y sistemas que la han precedido”.¹¹

La nueva nomenclatura recibió un fuerte apoyo de Chenevix, aunque criticó severamente a los que llamó “neologistas franceses”. En los primeros párrafos de su libro sobre el tema⁸ Chenevix escribió: “El gran beneficio que se obtiene de una nomenclatura sistemática que explica la teoría de cualquier ciencia es tan obvio que no requiere comentarios; sin embargo, a pesar de esta ventaja, ha habido mucha oposición a la nomenclatura francesa, una oposición que los fervientes partidarios de la teoría explican asumiendo que sus oponentes no están convencidos de la utilidad de tal sistema; pero que ésta no es la verdadera razón está claro para cualquier persona imparcial y sincera”. Chenevix creía que Lavoisier y sus colaboradores habían recopilado su nomenclatura sin verificar su consistencia interna. El libro de Chenevix era una defensa del sistema nuevo, pero también una crítica de sus defectos y una propuesta de cómo corregirlos. Los primeros cuatro capítulos del libro describían las reglas de la nomenclatura y las condensaban en ocho axiomas. Los capítulos siguientes examinaban los errores cometidos contra estas reglas, incluyendo aquellos cometidos por los que habían traducido la nomenclatura al inglés. En el capítulo cinco, por ejemplo, Chenevix analizó ciertos nombres que en la versión original de la nueva nomenclatura no se ajustaban a los principios de ella. Por ejemplo, Pearson ya había sugerido substituir el término *calorifique* por *calorique* (calórico). De acuerdo a Chenevix, el nombre correcto debiera ser *thermogène* (termógeno), para mantener la uniformidad con los nombres *oxygène* (oxígeno), *hydrogène* (hidrógeno), etc. Igualmente, en vez de decir *lumière* (luz) parecía más apropiado decir *photogène* (fotógeno). La última sugestión prevenía la confusión creada por usar la misma palabra para la causa y su efecto. La palabra *azote* era también inapropiada porque expresaba sólo una propiedad física. Chenevix creía mejor adoptar el nombre *nitrogène* (nitrógeno), sugerido por Jean-Antoine Chaptal (1756-1832). Mantener la palabra *azote* obligaba a cambiar el nombre del ácido nítrico *acide azotique* (ácido azótico). Otras sugerencias incluían cambiar los nombres *gaz hydrogène carboné* por *gaz hydrogène carburé*; *gaz hydrogène phosphoré*, por *gaz hydrogène phosphuré*, y terminar el nombre de los ácidos orgánico con *ique* (ico), por ejemplo, *citrique* (cítrico), *acétique* (acético), *tartarique* (tartárico), etc.⁸

Chenevix se opuso a usar el término *calx* para un óxido. Cuando la nueva nomenclatura fue promulgada, los 20 *calces* conocidos y el óxido nitroso requerían que fueran incluidos en el mismo término genérico. Lamentablemente, la química francesa (no así la inglesa) usaba la misma palabra para el óxido de calcio. La palabra ácido denotaba ahora un mayor contenido de oxígeno, pero era dudoso que esta decisión fuese correcta.⁸

Chenevix propuso que los nombres de las combinaciones de un cuerpo combustible debieran usar *uret*. Así, usando el verbo hidrogenizar, se hablaría de hidroguretos, o de compuestos hidroguretados; en vez de gas hidrógeno carbonado o hidrocarbonato, se debiera decir hidrógeno carburetado o carburato de hidrógeno. En la misma forma, el nombre hidrógeno fosforizado debiera ser reemplazado por hidrógeno fosforetado; el término hidrógeno sulfuretado era preferible sobre hidrógeno sulfurado o hidrosulfuretado, etc.⁸

En los capítulos siguientes, Chenevix analizó las reglas propuestas por Hassenfratz y Adet para los símbolos químicos, y sugirió algunas mejoras para las mismas.⁸

Filosofía química

En el siglo XVIII se produjo en Alemania un debate intenso entre los partidarios y los oponentes de la teoría llamada *Naturphilosophie* (filosofía natural). De acuerdo a Friederich Wilhelm Joseph Schelling (1775–1854), esta filosofía era una física dinámica y especulativa en la cual los fenómenos naturales se explicaban sobre la base de fuerzas polares opuestas que podían neutralizarse entre ellas. Este dualismo suponía que la materia estaba compuesta de elementos que diferían entre sí en poseer átomos de un principio ácido o básico.¹² Ørsted, uno de sus principales partidarios, se dio como meta difundir las ideas dualísticas del químico húngaro Jakob Joseph Winterl (1739-1809), en particular, a través de su libro *Materialien zu einer Chemie des Neunzehnten Jahrhunderts*.¹³ Este libro fue severamente criticado por Chenevix.¹⁴ De acuerdo a Chenevix el libro de Ørsted era un resumen de otro más extenso que Winterl había publicado en latín bajo el nombre *Prousiones ad Chemiam Seculi Decimi Noni*.¹⁵ En su introducción, Ørsted escribió que el sistema de Lavoisier era incompleto porque había dejado sin respuesta preguntas vitales como cuál era la razón por la cual ácidos y bases se neutralizaban, y cual era el principio universal de los metales. Las ideas de Winterl al respecto eran universales y de una vez había descubierto la causa de todos los fenómenos. El agua era un elemento formado por hidrógeno y oxígeno, cargados respectivamente con electricidad negativa y positiva. Un hecho interesante es que Winterl, en su tiempo, estaba un paso por delante de Lavoisier, postulando que los ácidos no necesariamente contenían oxígeno.

Winterl había descubierto una sustancia que podía ayudar a disipar el misterio de la composición de los metales, de las tierras, álcalis, gases, etc., y había pedido que no se le condenara sin repetir sus experimentos. Chenevix escribió que esto era precisamente lo que pretendía hacer, no iba a negar los resultados de Winterl sin realizar los experimentos apropiados. Winterl sostenía que había dos sustancias básicas, *andronia* y *thelyke*, más sencillas que los elementos, que generaban todos los compuestos conocidos, y que tenían una base masculina y femenina. *Andronia* era un polvo blanco, preparado a partir de carbón y KNO_3 , y *thelyke* era preparado disolviendo mármol y estalactitas en ácido muriático.^{12,14}

Winterl afirmaba que existía un principio ácido y un principio alcalino. Ellos constituían fuerzas opuestas que se destruían cuando estaban en ciertas proporciones. Durante la descomposición de una sal que contenía un principio volátil (ya sea ácido o básico), este último se separaba en un estado *obtusos* y perdía todas sus propiedades. Así, la reacción del ácido sulfuroso (dióxido de azufre), separado del hidróxido de potasio, con el carbonato de calcio, liberaba ácido carbónico (CO_2), que era más soluble en agua que el ácido carbónico ordinario, que precipitada el agua de cal pero no volvía a disolver el carbonato de calcio precipitado. A $71,1^\circ\text{C}$ el borato de amoníaco perdía su amoníaco y el residuo resultante no reaccionaba con el jarabe de violetas. A 149°C , aun cuando todo el amoníaco había sido eliminado, el residuo no

era ácido bórico. La mayor dificultad consistía en convertir un álcali en *obtusos*. La mejor manera era combinar el álcali con un ácido metálico y agregar una sal metálica capaz de eliminar del ácido parte del oxígeno, que le comunicaba esa propiedad (en aquella época se creía que todos los ácidos contenían oxígeno). El álcali así preparado, era *obtusos*. Un álcali y un ácido *obtusos* formaban una sal de la misma manera que lo hacían cuando no estaban en un estado *obtusos*.¹²

El aire vital (oxígeno) no era el principio de la acidez porque los ácidos podían estar más o menos oxigenados sin absorber o perder su aire vital. Sin embargo, muchas sustancias se acidificaban combinándose con *aire vital*. Esto debía ser así porque el aire vital también era un ácido. Cuando el gas nitroso deflogisticado pasaba a través de tubos calentados al rojo, el gas resultante era aire vital desoxigenado, que volvía a oxigenarse cuando era liberado de óxidos metálicos.¹²

A continuación Chenevix se refirió a la pregunta de que causaba la causticidad en la dirección contraria; esto es, cual era la razón de la no causticidad. De acuerdo a su opinión, la respuesta había que buscarla en toda cosa que pudiera desputar la fuerza de causticidad de las bases. Por un lado, las bases perdían su causticidad en aire que contenía ácido carbónico, y por el otro lado, el calor restauraba la causticidad expulsando a este ácido. De acuerdo a Ørsted estos hechos *probaban* que el ácido carbónico era la causa de la causticidad. Según Chenevix, era cierto que el ácido carbónico hacía dulce a los álcalis, pero el ácido que los hacía cáusticos no era el mismo que los hacía dulces. Por lo tanto, había dos estados: el fuego (calor) convertía en ácido al carbonato de calcio y el ácido nítrico eliminaba al ácido carbónico del carbonato. Con el fin de demostrar el verdadero principio de la causticidad era necesario utilizar una base que no fuera caustica ni obtusa. El alcohol transformaba al ácido tartárico en una sustancia gomosa que no enrojecía el jarabe de violetas y el ácido bórico cesaba de ser ácido después de ser tratado con alcohol. Para Chenevix era notable que el alcohol fuera capaz de expulsar parte del principio ácido sin absorberlo.¹²

Las siguientes secciones del artículo discutían las propiedades y *symsomótica*[†] de la *andronia*. Un listado de las propiedades asignadas por Winterl a *andronia* mostraba claramente que este principio estaba contenido en el carbón, lo que era demostrado claramente por su fácil método de preparación. Por este motivo, Chenevix quemó carbón con nitrato de potasio y luego lavó el residuo. *Andronia* era el material retenido por el filtro. Un análisis químico demostró que éste era sólo una mezcla de sílice y de alúmina (Scheele y Proust habían supuesto que estaba formado sólo de sílice) con una pequeña cantidad de sulfuro de hidrógeno.¹²

Chenevix resumió sus resultados diciendo que si el libro de Winterl hubiese sido publicado en el siglo XVI, habría sido recibido con la indulgencia asignada a este tipo de trabajo. En el siglo XVIII la ciencia había adelantado muchísimo y las ideas de Winterl habían llegado demasiado tarde para despertar de sus sueños a (los alquimistas) Philalethes y Tachenius. Las ideas de Winterl habían sido rechazadas en Francia e Inglaterra, pero habían sido recibidas con entusiasmo por parte de la comunidad científica alemana (que Chenevix

[†] El nombre dado por Winterl a la combinación de dos sustancias de la misma naturaleza.

denominó *secta de filosofía trascendental*) hasta tal punto de ser enseñadas públicamente en una de las universidades alemanas.¹²

A continuación de esta investigación; y como ejemplo de las ideas promovidas por la secta de filosofía trascendental, Chenevix procedió a atacar las ideas expuestas por Christian-Samuel Weiss¹⁶ en el primer volumen de la traducción alemana del libro de Haüy sobre mineralogía.^{17,18} En esta memoria los conceptos de forma y de figura eran explicados usando principios dinámicos. Chenevix estaba enojado, particularmente, porque el dinamismo negaba la existencia absoluta, independiente de la materia. De acuerdo a Weiss, en la naturaleza existían la atracción y la repulsión química, a través de las cuales los cuerpos buscaban como dividirse. Toda la naturaleza era el desarrollo de cantidades positivas y naturales. Todo era un polo que debía su existencia al hecho de que estaba separado del polo opuesto. Cuando estos dos polos se juntaban, el resultado era cero y la materia se desvanecía. Antítesis eran sólo objetos presentes en la naturaleza. La verdadera idea de la afinidad química era que dos o más sustancias diferentes se penetraban y ocupaban el mismo espacio y no que las moléculas asumían una disposición diferente. La cristalización era un fenómeno de la afinidad química que no había logrado todavía la separación de las partes debido a que la fuerza repulsiva todavía estaba refrenada y no podía alcanzar su meta. Era fácil de entender que el conflicto entre las dos fuerzas (atracción y repulsión) era eterno y llevaba a un número infinito de efectos porque cada +, igual que cada -, era capaz de ser resuelto en un nuevo + y un nuevo -. Para una materia dada, el ángulo de repulsión también estaba dado para la cristalización. El desarrollo químico tenía una meta para cada materia, una cierta separación química. La materia repulsaba con una cierta fuerza y era atraída por otra, y esto determinada un cierto ángulo de cristalización.¹⁷

Weiss creía que su teoría dinámica permitía formas secundarias, a más de la dirección primitiva; superficies verdaderas y no líneas o ángulos separados por canales o hoyos, como postulaba Haüy. Chenevix escribió que el lector debía decidir si la memoria de Weiss contribuía o no en el verdadero sentido de la filosofía trascendental o debía ser puesta en el templo de la locura de las *Prousiones* de Winterl.¹⁷

En 1808, durante su estadía en París, Chenevix atacó el método de clasificación de minerales propuesto por Abraham Gottlob Werner (1749-1817).¹⁹ Werner se había dedicado a buscar y anotar todas los efectos que los minerales incitaban en los sentidos (e.g., color, brillantez, fractura, etc.). En base a esta idea, dividió las características externas en caracteres genéricos, caracteres específicos, y caracteres de variedades. Propiedades tales como color, lustre, y peso específico fueron subdivididas; blanco, gris, verde, amarillo y marrón, eran especies dentro de los colores. Estos también fueron subdivididos agregándoles un apelativo que designaba el carácter específico. Por ejemplo, verde marino era una variedad de verde y azufre amarillo otra del amarillo. Werner concluyó, “*todos los minerales que poseen las mismas partes constituyentes con respecto a la calidad y cantidad, forman una sola especie, y todos ellos que difieren en forma esencial, pertenecen a distintas especies. Si en la misma especie, minerales diferentes que tienen los mismos caracteres (con la posible excepción de uno) difieren de otros en dos o tres caracteres*

de aquellos que hemos designado, entonces forman una subespecie particular... Cuando un individuo en una especie o subespecie presenta sólo un carácter diferente, entonces constituye una variedad.”

De acuerdo a Chenevix, estas características eran vagas y no conducían a la misma idea en individuos diferentes. Además, en su clasificación, Werner había desechado los medios químicos que nos permitían pronunciarnos con cierta seguridad a lo que pertenecía esencialmente o por accidente a la composición de un mineral. La composición debiera constituir la verdadera base para clasificar minerales. Una diferencia en dos o tres caracteres específicos de un mineral eran el resultado inequívoco de una diferencia esencial en su composición química.¹⁹

Chenevix dio una serie de ejemplos que demostraban la inconsistencia e incertidumbre presentes en la clasificación de Werner. Por ejemplo, todos los minerales, que tenían esencialmente la misma composición, eran clasificados en la misma especie. De acuerdo a Chenevix, el genio zirconio violaba claramente esta proposición. Este grupo estaba dividido en tres especies que el análisis químico indicaba que tenían la misma composición. En el corindón y la diamantina mástil, se tenía dos especies con la misma composición (apatita o piedra espárrago, y la fosfolita). El yeso y la selenita estaban en una situación similar.¹⁹

Chenevix era de la opinión de que el sistema Haüy de clasificación mineral era preferible al de Werner porque estaba basado en propiedades internas en vez de propiedades externas. Conforme a Haüy, “*una especie mineralógica es una colección de minerales cuyas moléculas integrales son similares y compuestas del mismo elemento unido en la misma proporción*”. Ésta era una definición rigurosa, que no dejaba nada por deseñar, pero requería el conocer las moléculas integrales. Era necesario asegurarse de que su forma era todo el tiempo parecida a sí mismo, así como la naturaleza y relación de los elementos químicos. El primer problema consistía en encontrar los planos que terminaban el pequeño sólido llamado moléculas integrales. Las dimensiones de este último necesariamente excedían las de las moléculas mismas, por lo tanto, era posible que moléculas extrañas se depositaran en los intersticios. Sólo la química era capaz de distinguir sólo las partes simples que componían los elementos físicos, de aquellos que estaban intercalados.¹⁹

Investigaciones con ácido acético, acetatos, espíritu piroacético (acetona)

Según Chenevix la identidad de los ácidos contenidos en el vinagre y en el producto de la destilación del verdín era bien conocida y había llevado, entre otras cosas, a descartar los nombres ácido acetoso y acetitos y a su reemplazo por ácido acético y acetatos.²⁰ En su artículo sobre los acetatos describió los experimentos que había ejecutado con el propósito de obtener mayor información acerca de los productos de la destilación de acetatos metálicos. En la primera serie de experimentos destiló el vinagre inglés (fabricado de malta) y el vinagre francés, y en ambos casos saturó el destilado con carbonato de potasio y volvió a destilar el producto a sequedad. El residuo resultó contener acetato de potasio coloreado con material vegetal, y el líquido destilado era claro, incoloro,

y tenía un leve olor a líquido espirituoso. El destilado del vinagre inglés tenía un peso específico de 1,0042 y contenía, aparte de agua y ácido acético, una pequeña cantidad de un líquido espirituoso, llamado a veces mucílago, y otras veces extractivo. Igualmente, el destilado del vinagre francés tenía peso específico 1,0072 y contenía las mismas sustancias, pero en proporción diferente (más ácido acético y licor espirituoso y menos mucílago) que el vinagre inglés. Chenevix concluyó que ambos vinagres contenían por lo menos agua, ácido acético, sustancia vegetal, y una pequeña parte de licor espirituoso.²⁰

En el experimento siguiente destiló acetato de cobre, dividiendo el destilado en cinco porciones y luego destilando cada porción hasta sequedad. Para cada porción determinó el peso específico y el contenido de ácido por neutralización con carbonato de potasio, y se sorprendió al encontrar que el valor de estos parámetros variaba de una porción a la otra: (1,0659; 62,971), (1,0580; 67,461), (1,0454; 74,411) y (1,0400; 73,295) para la primera, tercera, cuarta y quinta porción, respectivamente. Sus resultados eran parecidos a los descritos previamente por Derosne y Derosne.²¹ Estos autores había encontrado que las propiedades de las fracciones dependían de un líquido espirituoso, muy liviano, altamente inflamable, y muy pungente, que se formada al final de la destilación y que llamó éter piroacético. Nuevamente, dentro de su crítica a la nueva nomenclatura, Chenevix era de la opinión de que el nombre más apropiado para este fluido particular era espíritu piroacético y no éter piroacético.²⁰

Chenevix primero preparó los acetatos de varios metales (plata, cobre, plomo, níquel, hierro y manganeso) usando ácido acético de la misma fuente, y luego destiló las sales. En todos estos experimentos, una cantidad dada de acetato fue destilada en una retorta bien cerrada de vidrio o gres, conectada a un colector de líquidos, una botella Woulfe de lavado llena de agua de barita, y al vacío. La base metálica, mezclada con carbón, quedaba en la retorta, mientras que salía una mezcla de CO₂ y un gas pesado inflamable. La base metálica era normalmente reducida a su estado metálico, y mientras más difícil era la reducción, mayor era la cantidad de espíritu piroacético formado. Chenevix determinó para cada líquido su peso específico, acidez, y contenido de espíritu piroacético, que se indican en la Tabla 1.²⁰

Chenevix se sorprendió por la gran diferencia en acidez, pensando que la cantidad de espíritu producida y el ácido

Tabla 1. Resultados experimentales obtenidos en los experimentos con diversos acetatos.

| Acetato | Peso específico | Acidez | Espíritu piroacético |
|-----------|-----------------|---------|----------------------|
| Plata | 1,056 | 107,309 | 0 |
| Níquel | 1,0598 | 44,731 | 2 |
| Cobre | 1,0556 | 84,868 | 0,7 |
| Plomo | 0,9407 | 3,045 | 0,555 |
| Hierro | 1,011 | 27,236 | 0,24 |
| Zinc | 0,8452 | 2,258 | 0,695 |
| Manganeso | 0,8264 | 1,285 | 0,94 |

destruido debían ser proporcionales a la dificultad en reducir la base metálica. Así, el acetato de plata, que era fácilmente reducible, daba un ácido más concentrado que los otros acetatos, pero una cantidad ínfima de espíritu. El acetato de plomo, que se reducía con más dificultad y el acetato de zinc que no se reducía, generaban un ácido muy débil y mucho más espíritu.²⁰

Chenevix estudió el espíritu piroacético en detalle y comparó sus propiedades con aquellas de un éter (éster) acético verdadero. Para tales propósitos preparó el espíritu por destilación del acetato de plomo puro en una retorta de gres, seguido por rectificación del líquido que pasó. El espíritu piroacético era un líquido completamente claro e inodoro; en un comienzo tenía un sabor acre y picante que luego cambiaba a refrescante y ligeramente urinario, con olor semejante al de una mezcla de menta y almendras amargas. Su peso específico inicial era de 0,7929, que disminuía a 0,7864 después de ser destilado sobre cloruro de calcio. Se quemaba con una llama blanca sin dejar residuo, y hervía a 59 °C. Era completamente soluble en agua, alcohol, y aceites volátiles, y en proporción limitada en los aceites fijos fríos, y en todas las proporciones en caliente. Disolvía pequeñas cantidades de azufre, un poco más de fósforo, y una gran cantidad de alcanfor. En caliente disolvía la cera blanca y las grasas, las que precipitaban al enfriar la solución o agregarle agua. Disolvía una pequeña cantidad de caucho natural y enturbiaba fuertemente una solución de goma arábiga. Estas propiedades era comunes al espíritu piroacético destilado de cualquier acetato metálico.²⁰

Chenevix concluyó que el espíritu piroacético poseía ciertas propiedades que lo distinguían del alcohol, éteres, y otras propiedades comunes a él y a estos disolventes. No entraba en la misma clasificación con ellos, aun cuando tenía una cierta relación con ellos. De acuerdo a su reacción con los ácidos y el hidróxido de potasio, parecía que su principal diferencia con el alcohol (etanol) era contener una mayor proporción de carbón.²⁰

Años más tarde, Jean-Baptiste Dumas (1800-1884) determinó la composición correcta del espíritu piroacético (acetona), C₃H₆O, preparado de acetato de calcio, seguido por combustión y análisis del gas resultante (CO₂ y agua).²¹

Experimentos adicionales demostraron que los acetatos de potasio y sodio producían más espíritu piroacético que cualquier otro acetato metálico, y que la destilación de las sales metálicas de los ácidos oxálico, tartárico y cítrico no generaba espíritu piroacético. Asimismo, la destilación de ácido acético puro producía un líquido marrón de menor peso específico, y una mezcla gaseosa de agua, CO₂, y un gas pesado inflamable.²⁰

Conclusiones

Richard Chenevix (1774-1830) fue un habil químico analítico con un futuro prometedor en esta ciencia, que arruinó al precipitarse a dar una opinión equivocada sobre la existencia del nuevo metal llamado paladio, por la manera no convencional que el descubridor lo dio a conocer al público. Sus críticas constructivas a la nueva nomenclatura química propuesta por los químicos franceses ayudaron a establecer este sistema en forma definitiva y a deshechar un procedi-

miento alternativo propuesto por Gottlob Werner. Asimismo, demostró que el sistema cristalográfico de Haüy era el más indicado para clasificar cristales.

Bibliografía

1. J. Wisniak, *Anales Quim.* 2014, 110, 49.
2. Chenevix, *Phil. Trans.* **1801**, 91, 193-240.
3. F. Fourcroy, *Tableaux Synoptiques de Chimie*, Baudouin, Paris, **1800**.
4. A. L. Lavoisier, *Traité Élémentaire de Chimie*, Cuchet, Paris, 1789.
5. R. Chenevix, *Irish Acad. Trans.*, **1802**, 8, 233-244.
6. J. Wisniak, *Indian J. Chem. Technol.*, **2002**, 9, 450-463.
7. R. Chenevix, *Phil Trans.*, **1802**, 92, 126-167.
8. R. Chenevix, *Remarks Upon Chemical Nomenclature According to the Principles of the French Neologists*, J. Bell, London, **1802**.
9. B. Guyton de Morveau, *Obs. Phys.*, **1782**, 19, 370-382.
10. B. Guyton de Morveau, A. L. Lavoisier, C. L. Berthollet, *Méthode de Nomenclature Chimique Proposée par MM. De Morveau, Lavoisier, Berthollet (sic), et de Fourcroy*, Cuchet, Paris, **1787**.
11. A. Baumé, A. Cadet de Vaux, J. Darcet, B. Sage, *Rapport sur la Nouvelle Nomenclature*, en pag. 238-252 de la referencia 10.
12. C. Macfarquhar, A. Bell, A. Constable. *Encyclopædia Britannica*, Edinburgh, vol 9, pp 59-60, **1810**.
13. H. C. Ørsted, *Materialien zu einer Chemie des Neunzehnten Jahrhunderts*, Montag and Weiszischen Book Shop, Regensburg, **1803**.
14. R. Chenevix, *Ann. Chim.* **1804**, 50, 173-199.
15. J. J. Winterl, *Prolusiones ad Chemiam Seculi Decimi Noni*, Universitatis Pestinensis, Buda, **1800**.
16. C. S. Weiss. *Übersichtliche Darstellung der Verschiedenen Natürlichen Abteilungen der Kristallisation Systeme*, **1818**.
17. R. Chenevix. *Ann. Chim.* **1804**, 52, 307-339.
18. R. J. Haüy. *Traité de Minéralogie*, Chez Louis, Paris, **1801**.
19. R. Chenevix. *Ann. Chim.* **1808**, 65, 5-43, 113-160, 225-277.
20. R. Chenevix. *Ann. Chim.* **1809**, 69, 5-58.
21. B. Derosne, C. Derosne. *Ann. Chim.* **1807**, 63, 267-286.
22. J. Dumas. *Ann. Chim. Phys.* **1832**, 49, 208-210.

FECHAS IMPORTANTES

1 marzo 2014: Apertura del plazo de presentación de resúmenes

1 mayo 2014: Fecha límite para el envío de resúmenes

31 mayo 2014: Notificación de aceptación de resúmenes

15 junio 2014: Cierre de la inscripción anticipada

28 junio 2014: Fecha límite de inscripción

Ningún resumen se incluirá en el Libro de Resúmenes si la cuota de inscripción no se ha pagado antes del 28 de junio de 2014

XXXV REUNIÓN DEL GRUPO DE ELECTROQUÍMICA DE LA REAL SOCIEDAD ESPAÑOLA DE QUÍMICA

1ST E3 MEDITERRANEAN SYMPOSIUM: ELECTROCHEMISTRY FOR ENVIRONMENT AND ENERGY

COMITÉ ORGANIZADOR

PRESIDENTA: M^{BA} JULIA ARCOS (Universidad de Burgos, España)

VICEPRESIDENTA: ARÁNZAZU HERAS (Universidad de Burgos, España)

SECRETARIO: ÁLVARO COLINA (Universidad de Burgos, España)

VOCALES UBU: OLGA DOMÍNGUEZ (Universidad de Burgos, España)
ASUNCIÓN ALONSO (Universidad de Burgos, España)

VOCALES GERSEQ: VICENTE MONTEL (Universidad de Alicante, España)
MANUEL ANDRÉS RODRIGO (Universidad de Castilla la Mancha, España)
ELVIRA GÓMEZ (Universidad de Barcelona, España)

VOCALES ISE: ENRIQUE HERRERO (Universidad de Alicante, España)
MANUELA RUEDA (Universidad de Sevilla, España)

VOCALES SCI: ELISABETTA PETRUCCI (Università di Roma "La Sapienza", Italia)
VINCENZO BAGLIO (CNR-ITA, Messina, Italia)

14 julio - 16 julio, 2014
Burgos (España)

Departamento de Química, Universidad de Burgos

<http://www3.ubu.es/35gerseq/index.php>
e-mail: 35gerseq@ubu.es

Electrochem Burgos @EChemBurgos