

IX

La Química Analítica en el Mundo

Según el “Diccionario de términos Científicos y Técnicos”: *La Química analítica es la rama de la Química que trata de las técnicas que proporcionan cualquier tipo de información referente a los sistemas químicos.* (97) La química analítica se dedica a la separación, identificación y determinación de las cantidades de los componentes, analitos, de una muestra de producto.

Esta rama de la Química es bastante moderna, aunque como decía el profesor **Fermín Vázquez López** (1922-2008): *“El sentido analítico acompaña constantemente a la humanidad en su proceso de perfección. Probar, deducir resultados, separar y aislar es un evidente rasgo de inteligencia que se ha manifestado en innumerables ocasiones desde la más remota antigüedad”.* (250)

Además de este innato afán de probar los materiales a su alcance en busca de productos útiles, hay que reconocer que el análisis químico, con intereses similares a los de hoy en día, se practicaba desde el siglo XVI, pero sin ser considerado todavía esa rama específica de la ciencia, que hoy llamamos Química Analítica.

La razón de este retraso en independizarse de su madre natural, la Química, era debido a que los procedimientos analíticos sólo se publicaban cuando formaban parte de un trabajo de investigación y normalmente era el propio investigador quien creaba el método de análisis sin que existiera un verdadero tratado de análisis químico.

La primera persona que trató de superar este problema fue **Torbern Bergman**, sus escritos pueden considerarse como el primer texto de Análisis, en el que se da un índice de procesos de análisis químico agrupado según la naturaleza de la sustancia analizada y que previamente habían sido comprobados por el autor.

El periodo escogido para este trabajo coincide con un espectacular avance de la química, especialmente de la analítica con nombres como; **Bergman, Alexander F. Cronstedt** (1702-1765), **Johaann Gahn** (1745-1818), **Klaproth, Berzelius, Wollaston, Gay Lussac, Thenard, y Vauquelin**.

En los últimos veinticinco años del siglo XIX, el análisis químico cuantitativo, se reducía principalmente a los métodos gravimétricos y volumétricos y en menor proporción a la colorimetría y a la gasometría.

Los métodos gravimétricos se basan en transformar una sustancia disuelta en una nueva sustancia insoluble, que se aísla en estado puro y se pesa; el cálculo de la cantidad de sustancia que se determina es inmediato. (41)

Puede decirse que desde 1827 con la publicación en París del texto de **Jöns Jakob Berzelius**, (1779-1848), “De L’analyse des Corps Inorganiques”, quedó establecido lo que hoy denominamos análisis gravimétrico, no modificado esencialmente, salvo por la introducción de los reactivos orgánicos.

La herramienta base de las gravimetrías es la balanza, aparato conocido desde la antigüedad y que sigue manteniendo su estructura base como maquina de primer orden. Las balanzas analíticas utilizadas durante el primer cuarto del siglo XIX fueron construidas por artesanos especializados en instrumentos científicos, las primeras balanzas diseñadas para su producción en serie fueron realizadas por un fabricante de equipos llamado **E. Robinson** en Londres en 1825. En los Estados Unidos el primer fabricante fue un alemán afincado en Nueva York, llamado **Christopher Becker**, que comenzó a venderlas en 1855. (141)

Las mejoras en las balanzas realizadas en la segunda mitad del siglo XIX se centraron en aumentar su sensibilidad y reducir el tiempo de pesada. La primera balanza de pesada rápida la construyó el hamburgués **Paul Bunge**, (1838-1888) en 1866. Durante el último cuarto del siglo la Compañía Sartorius de Göttingen, comenzó a fabricar balanzas con brazos de aluminio cortos y triangulares, y sistemas sincronizados de frenado. (141)

Otra de las mejoras que aparecieron en estos años fueron los reactivos, los primeros de pureza garantizada, fueron comercializados por la compañía Kahlbaum en Alemania, y el papel de filtro lavado con ácido para eliminar materias minerales fueron presentados en 1883 por la firma Schleicher y Schüll de Düren, Alemania.

La aplicación del sulfhídrico, tan importante en las marchas analíticas posteriores, se utilizaba de forma muy limitada, **Robert Boyle**, (1627-1691), lo empleaba para la determinación cualitativa del estaño y del plomo en las aguas, pero este reactivo cayó en desuso y tuvo que ser redescubierto años después. (58), (236)

Otros aspectos importantes para la realización de las gravimetrías fueron la invención, por **Robert Wilhelm Bunsen** en 1855, de un mechero de gas adecuado al uso en el laboratorio, que se acompañó del desarrollo de estufas de gas, hornos y

muflas en la segunda mitad del siglo XIX y del crisol filtrante en 1878 por **Frank Austin Gooch** (1852-1929) en la Universidad de Yale, que resultó una mejora importante en el manejo de los precipitados difíciles de separar.

En 1829 **Heinrich Rose**, publicó la primera edición del “Handbuch der analytischen Chemie”, con métodos más o menos satisfactorios para la separación y análisis Gravimétrico de los elementos entonces conocidos. Se considera que **Karl Remigius Fresenius** (1818-1897) fue el impulsor del análisis químico en general y del Gravimétrico en particular durante la segunda mitad del siglo XIX, dada su reconocida importancia dedicaremos posteriormente algunas líneas a recordar su biografía. (141)

El análisis volumétrico se basa en agregar, a un volumen definido de la disolución que contiene la sustancia o ion, el volumen preciso de disolución valorada del reactivo adecuado, de manera que se agregue exactamente el mismo número de equivalentes de reactivo que de sustancia existente en el líquido investigado. Era una técnica ya muy popular en el siglo XVIII que alcanzó su madurez en el siglo XIX. (41)

E. Ranke Madsen estudió la literatura química del siglo XVIII y en su libro “The Development of Titrimetric Analysis till 1806”, publicado en Copenhague en 1958, decía: “*Hasta ahora no se ha encontrado indicio de que el análisis volumétrico haya sido usado antes de 1750-1760*”. (199a)

A pesar de tan tajante afirmación otros autores indican que los antecedentes de esta técnica se remontan a 1663 cuando **Robert Boyle** publicó un trabajo sobre un indicador ácido base, al describir como la fluorescencia azul del extracto de *Lignum Nepriticum* desaparecía por adición de un ácido pero se recuperaba al añadirle una solución de potasa. (141)

En la década de 1780, la acidi-alcalimetría comienza a ser frecuentemente aplicada como método analítico, pero los usuarios no la reconocen como método independiente. Desde la época de **Lavoisier** se utilizó para un cierto número de investigaciones puramente científicas como las realizadas por **Richard Kirwan**, **James Watt** y **Henry Cavendish** en Inglaterra y **Jean-Philippe Gengembre** (1723-1809), en Francia, conforme se fue extendiendo el uso de indicadores coloreados aumentó su empleo en la industria

John A. Hudson en el capítulo 7 del libro “Chemical History”, dice que en 1767, **William Lewis** publicó un procedimiento volumétrico para determinar la pureza del carbonato potásico y así controlar las partidas que llegaban de América,

este método medía al ácido clorhídrico añadido por peso e incluía el uso de un indicador para conocer el punto final. (218).

El académico húngaro, **Ferenc Szabadváry** (1923-2006), en su magnífica obra “History of Analytical Chemistry”, cuenta como son hasta cuatro los químicos ingleses del mismo nombre, **William Lewis**, los que pudieran ser autores del método, él se inclinaba por dos de ellos. En el ejemplar de segunda mano que adquirí, un anónimo usuario de la Universidad de Connecticut, había añadido en el margen la fechas de la vida de este **Lewis**, 1708 a 1781, le haré caso. (236)

La palabra título, “titre”, en francés indica la pureza de los metales nobles, **Joseph Louis Gay Lussac** en 1832 puso en marcha un método volumétrico para la determinación de plata con una solución de cloruro sódico, en el que la cantidad de reactivo consumido daba una medida directa de la pureza de la plata. La rápida aplicación de este método en todo el mundo hizo que el término titración se adoptara como equivalente a valoración volumétrica.

A partir de la mitad del siglo XVIII, el análisis volumétrico tuvo un rápido desarrollo, paralelo al de la industria en donde se empezó a utilizar como un sistema, sencillo y rápido, de control de la fabricación y de la calidad de los productos finales, aunque el análisis solo se utilizaba para la determinación de ácidos, carbonatos alcalinos e hipocloritos.

El primer tratado sobre la volumetría fue escrito por **Karl Heinrich Schwarz** (1824-1890) y publicado en Braunschweig en 1850 con el título “Praktische Anleitung zu Maasanalysen”. Era un texto bastante pequeño, destinado a los análisis industriales en el que solo mencionaba la bureta diseñada por **Gay Lussac**.

Una aplicación relacionada con las agua minerales fue la de **Alphonse Du Pasquier**, (1793-1848), que utilizó, por primera vez en 1840, una solución patrón de yodo para valorar el sulfhídrico contenido en las aguas, utilizando el almidón como indicador. Utilizó un dispositivo que llamó *sulfhidrómetro*, que consistía en un tubo graduado de vidrio con una salida capilar en el fondo y la parte superior cerrada con un tapón que al quitarlo permitía a la solución fluir del capilar gota a gota. (236)

Berzelius comentó que el método era ingenioso pero incorrecto, pues **Du Pasquier** utilizaba una solución de yodo en alcohol que consume parte del mismo para formar H_2I_4 , no haciéndolo con el sulfhídrico, el resultado sería correcto disolviendo el yodo en ioduro potásico, como hoy se continúa haciendo.

Los nombres de **Justus von Liebig** y **Jöns Jakob Berzelius** están relacionados con el desarrollo del análisis químico orgánico y los métodos de **Jean Baptiste**

Dumas propuestos en 1831 para el análisis de nitrógeno, así como el del danés **Johan Gustaf Kjeldahl** (1849-1900) en 1883, se continúan utilizando en la actualidad, identificados con el nombre de sus descubridores.

Existe una diferencia fundamental entre el análisis cualitativo de productos inorgánicos y la identificación de las sustancias orgánicas. Los primeros son en su mayoría, iónicos, y puesto que el número de especies iónicas diferentes que suelen presentarse es relativamente limitado, puede establecerse un método con cuya aplicación se consigan análisis completos. Por el contrario, las combinaciones orgánicas son esencialmente covalentes, y cada una del enorme número de ellas que se conoce es una especie diferente y no puede establecerse un procedimiento rígido de análisis aplicable a todos los casos. (177)

Esta situación ha sido una ventaja en el caso de los análisis de las aguas desde que **Svante Arrhenius** indicó la existencia de los iones, en nuestros días la presencia de infinidad de productos orgánicos, debidos a la contaminación, ha dado más protagonismo a estos por el gran número de posibles especies presentes, aunque la cromatografía ha supuesto una ayuda muy estimable.

El desarrollo del análisis gasométrico se produjo a finales del siglo XVIII gracias al trabajo de grandes científicos como **Joseph Priestley**, **Henry Cavendish**, **Antoine Lavoisier** y **Karl Wilhelm Scheele**, y en la centuria siguiente desde 1838, principalmente, por el de **Robert Wilhelm Bunsen**.

El análisis electroquímico comenzó a principios del siglo XIX cuando **Willians Cruickshanks** (1745-1800) consiguió depositar algunos metales en el cátodo y halógenos en el ánodo. La electrogravimetría fue utilizada para determinaciones cuantitativas por el norteamericano **Oliver Wolcott Gibbs** (1822-1908) en 1864. (141)

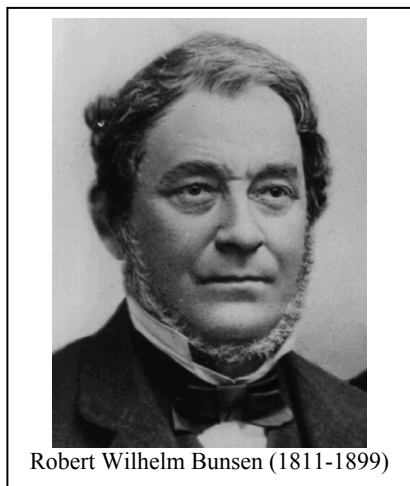
A mediados del siglo XIX comenzaron a utilizarse los métodos ópticos como sistemas para el análisis cualitativo y cuantitativo. Las reacciones a la llama para la detección de diferentes iones estaban generalizadas en el siglo XVIII, pero no fue hasta la centuria siguiente cuando los espectros de emisión y absorción se investigaron por parte de **William Henry Fox Talbot** (1800-877). Anteriormente, todavía en la época del flogisto, **Sigismund Margraff** (1709-1782), **Scheele** y **Thomas Melville** (1726-1753) habían observado que los productos con sodio comunicaban a la llama una coloración amarillo intensa y las de potasio un color lavanda. (51)

Los métodos ópticos más importantes desde el punto de vista analítico son la colorimetría, la espectroscopía, la espectrografía, la fotometría de llama y la espec-

trofotometría, esta división es simplemente formal, pues en muchos casos es difícil discernir entre colorimetría y fotometría. **Ferenc Szabadváry** indica que estos dos equipos difieren en la manera de medir, en la colorimetría la parte óptica del equipo se ajusta hasta que se obtiene la misma coloración entre patrón y muestra, en la fotometría se mide la intensidad de una luz monocromática que atraviesa la solución. (236)

Estos métodos de análisis químico han progresado en dos direcciones distintas, aunque ambas coinciden en su objetivo principal que es proporcionar al usuario una potente herramienta analítica. Una de las direcciones es la preparación de métodos específicos de trabajo y otra es el desarrollo de equipos para realizar la aplicación de los primeros.

Joseph Fraunhofer observó que en el espectro de una llama ordinaria no aparece ninguna raya oscura y comprobó la existencia de rayas claras en el espectro obtenido mediante chispas eléctricas. Una explicación de conjunto satisfactoria fue formulada por los físicos alemanes **Gustav Robert Kirchoff** y **Robert Wilhelm Bunsen**, quienes mostraron que cada raya del espectro se debe a la presencia de un elemento determinado y recíprocamente. (238)



Robert Wilhelm Bunsen (1811-1899)

Así pues, el empleo de la espectroscopía con fines analíticos cualitativos y cuantitativos debe adjudicarse a **Gustav Robert Kirchoff** y **Robert Wilhelm Bunsen**, que en 1859 demostraron que las líneas espectrales se pueden utilizar con estos fines, aunque la colorimetría se había practicado desde siglos antes comparando los colores visualmente. (218)

Su aplicación al análisis se generalizó con el enunciado de las leyes que relacionan la extinción de la luz por una disolución como función del camino óptico en 1760 por **Johann Heinrich Lambert** (1728-1777) y de la concentración por **August Beer** (1825-1863) en

1845.

Según escribió el citado **Ferenc Szabadváry** en un pie de página de su libro “History of Analytical Chemistry”, de 1960, la primera determinación colorimétrica la realizó, en 1838, **Wilhelm August Lampadius** (1772-1842), que estimó el contenido de hierro y níquel de un mineral comparando el color de unos patrones de los mismos metales contenidos en tubos cilíndricos. (236)

Pero como ocurre casi siempre, otros autores encuentran antecedentes, y así tenemos que **John A. Hudson** en el libro “Chemical History” indica que, en 1684, **Robert Boyle** estimaba el contenido de hierro de las aguas de Tunbridge por comparación visual del color, utilizando el extracto de nuez gálica como reactivo. (218)

También se sabe que realmente el primer equipo utilizado en la medida del color se remonta a 1827 y fue presentado por el médico y botánico francés **Jacques Julien Houtton de La Billardière** (1755-1834), este científico interesado por la Historia natural, publicó un estudio relativo a la medida del color de la *Indigofera tinctoria* titulado “Colorimetría: descripción de un colorímetro y de los medios para conocer la calidad relativa de los añiles”

Por otra parte el mismo **Ferenc Szabadváry** cuenta que: *“La primera descripción de un método basado en la comparación del color la encontré en un artículo fechado en 1845. Su autor Carl Heine determinó el contenido de bromo de aguas minerales. El método se basaba en la conocida reacción del bromo que toma un color marrón cuando se disuelve en éter sulfúrico”*.

Vemos una vez más, como las aguas minerales fueron las impulsoras de nuevas técnicas analíticas, y así **Carl Heine** (1808-¿?); un analista oficial en Eisleben y, posteriormente, director de una mina y fundición de hierro en Czech; introdujo la colorimetría como técnica de trabajo buscando un método para analizar un componente de estos productos.

Las técnicas colorimétricas aumentaron continuamente, aun con la carencia de equipos que facilitaran la medida y el italo-francés **Agustín Jacquelain** (1804-1885), en 1846, propuso un método para estimar la concentración de cobre basado en el color de los complejos amonio cobre y el inglés **Thornton John Herapath** (1830-1858) la utilizó en 1852 para determinar hierro mediante la reacción con sulfocianuros. Este joven químico seguramente hubiera puesto a punto más técnicas si una tormenta no hubiera echado a pique su barco resultando él desaparecido.

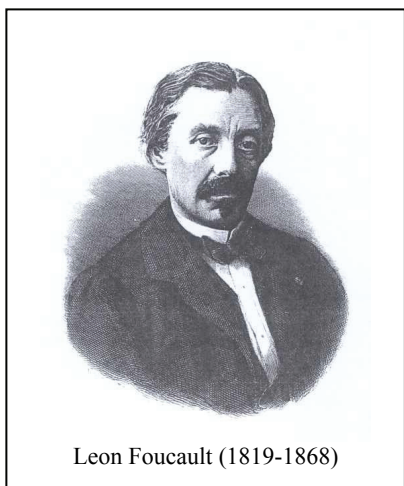
El Químico alemán **Julius Nessler** (1827-1905) se dedicó principalmente a las aplicaciones de la química a la agricultura, publicando varios trabajos sobre enología y poniendo a punto, en 1856, el reactivo que lleva su nombre a base de yoduro de mercurio y yoduro potásico, para determinar el contenido en amoníaco de las aguas, en 1864 valoró los nitratos con el ácido fenoldisulfónico y en 1883 empleó el azul de metileno para medir el ácido sulfhídrico.

La mayoría de los análisis colorimétricos de estos años fueron realizados mediante la técnica de las series de patrones utilizando tubos de Nessler. Los comparadores de color fueron diseñados por **Alexander Müller** en 1853 y **Jules Duboscq**

en 1854. **Alexander Müller** (1828-1906) fue profesor de Química Agrícola en Chemnitz y, posteriormente, en la Universidad de Estocolmo, construyó un aparato, que llamó *colorímetro complementario*, que permitía una medida más exacta que la realizada solo con la vista.

Unos años después el óptico francés, **Jules Duboscq** (1817-1886), en 1870, construyó un aparato destinado a medir la densidad del color de soluciones, por comparación directa con patrones, estos equipos permanecieron en uso durante décadas y todavía se pueden encontrar muchos en los almacenes de los laboratorios. (236)

Jules Duboscq fue el sucesor del fabricante de aparatos ópticos **Jean-Baptiste-François Soleil** (1798-1878) y llegó a ser uno de los más famosos constructores de equipos para la investigación, y como demostración están los espectroscopios, polarímetros etc., que se utilizaron en Europa y en los Estados Unidos de Norteamérica. En 1849, la firma pasó a denominarse Maison Duboscq, siendo la constructora del regulador electromagnético y del heliostato de **Leon Foucault** (1819-1868). (240)



Leon Foucault (1819-1868)

Históricamente tenemos que remontarnos hasta **Isaac Newton** para encontrarnos con los antecedentes de la Espectroscopia, pues en 1672, publicó su “Nueva teoría de la luz y los colores”, donde describía como la luz blanca del sol estaba compuesta por rayos de luz de diferente índice de refracción y que este se relacionaba con el color de cada uno de ellos. .

En realidad, sólo se comprendió la importancia y posibilidades de esta disciplina después de los trabajos de **Josef Fraunhofer** en 1814 y, principalmente, de **Robert Wilhelm Bunsen** y **Gustav Kirchoff** en 1860. Estos construyeron el primer espectroscopio realmente útil y, con su aplicación al análisis de materiales diversos, demostraron el poder de esta técnica. (51)

El método de análisis espectral fue aplicado al descubrimiento de nuevos elementos, y así, el cesio, rubidio, talio e indio aparecieron sucesiva e inmediatamente. El cesio fue reconocido en 1860 por **Bunsen** y **Kirchoff** cuando estudiaban la composición química de diversas aguas minerales. Disponían de agua de la fuente de Dürkheim y, después de separar el calcio, estroncio, magnesio y litio, observaron dos líneas de color azul celeste situadas muy cercanas y casi coincidentes con la del

estroncio, llegando a la conclusión de que se trataba de un elemento desconocido perteneciente a los metales alcalinos. Propusieron para este metaloide el nombre de cesio, basado en la palabra latina *caesius*, utilizada para denominar el azul celeste del firmamento.

En esas mismas aguas minerales, los mismos autores descubrieron en 1861 el rubidio, llamado así por el magnífico color rojo oscuro de la línea espectral del nuevo elemento alcalino. (242)

En 1873, el físico alemán **Carl Vierordt** (1818-1884) describió un equipo para obtener el espectro de absorción de soluciones y sugirió la posibilidad de utilizarlo para el análisis cuantitativo, se le considera el fundador de la espectroscopia de absorción. Hasta 1919 no se utilizó la espectrofotometría de absorción en el Ultravioleta por el físico y químico francés **Victor Henri** (1872-1949), pero esta técnica está fuera de las fechas de nuestro trabajo.

En 1822, **John Frederick William Herschel** (1792-1891), hijo del famoso astrónomo, publicó los resultados de sus experiencias sobre los espectros de varias llamas, concluyendo que era muy probable que los colores que observaba se originaran por la presencia de moléculas de sustancias en forma de vapor. (236)

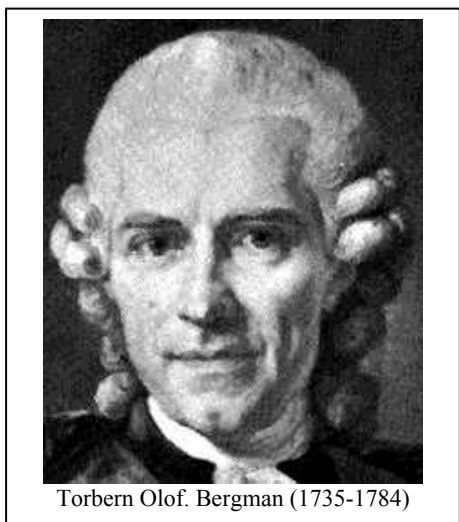
Poco después, en 1826, **William Henry Talbot**, muy conocido por su aportación a la fotografía, construyó un dispositivo para observar el espectro de la llama, que podríamos considerar como el primer fotómetro de llama, pues con él comprobó como las sales de potasio emitían un color rojo característico, mientras que con las de sodio era amarillo.

El físico norteamericano **David Alter** (1807-1881) escribió en un trabajo publicado en 1854 en el "American J.", "*que el espectro emitido por un elemento difiere de los de otros en su número de bandas, intensidad y posición, de manera que puede ser identificado por su simple observación*". (141)

Como hemos visto en este breve repaso histórico de la química analítica, han sido muchos los científicos que dedicaron sus esfuerzos a la teoría y a la puesta a punto de técnicas y equipos, ahora daremos unas breves notas biográficas, en orden cronológico, de los principales personajes de esta rama de la ciencia

TORBERN OLOF BERGMAN 1735-1784

Nació en Katrineberg, Suecia, en 1735, y falleció en Medevi en 1784. Siguiendo los deseos de su padre, estudió inicialmente leyes en la Universidad de Upsala para luego interesarse por las ciencias naturales asistiendo a clases en la facultad de medicina en la que fue discípulo de **Carolus Linneo**.



Torbern Olof. Bergman (1735-1784)

Posteriormente, estudió también matemáticas, llegando a ser profesor de química en la Universidad de Upsala en 1767, aunque no había publicado un solo trabajo de esta ciencia. Esta situación la corrigió rápida y cumplidamente, pues en los 17 años siguientes recogió sus experiencias en cinco grandes volúmenes, la mayor parte dedicados a la química analítica, titulado “Opuscula physica et chemica”, escrito en latín. (236)

Rápidamente sus escritos fueron traducidos al francés y al alemán, aumentando así su reputación que le llevó a ser considerado la primera autoridad en Química de

Europa, tuvo muchos discípulos como **Johann Gottlieb Gahn**, el finés, **Johan Gadolin** y los hermanos españoles **D'Elhuyar**.

Entre sus escritos se encuentra la “Disertación sobre atracciones selectivas”, donde estudió la afinidad química y el “Analysi Aquarum” de 1779. **Torbern Olof Bergman** fue el primero que intentó dar reglas sistemáticas para el análisis químico de minerales y de aguas naturales, que sintetizaba posteriormente para comprobar que tenían las mismas propiedades organolépticas. (50)

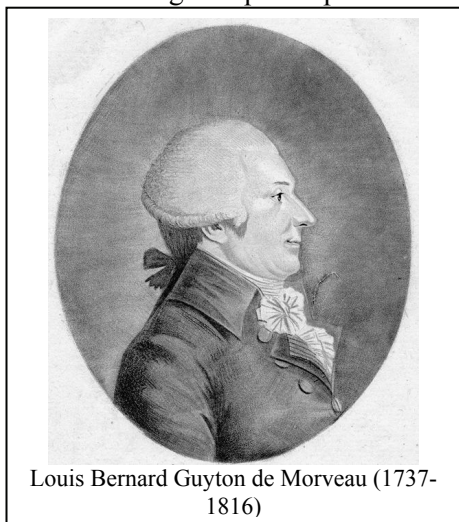
Propuso el empleo de colorantes para distinguir entre carbonatos y bicarbonatos, y su método de análisis de aguas fue el utilizado por los químicos ilustrados, y el que se empleó en las expediciones de **La Pérouse** y de **Malaspina**. (106)

Los métodos mejorados para el análisis de aguas los publicó en 1778 introduciendo nuevos sistemas de análisis cuantitativo gravimétrico. Se le considera el fundador del análisis químico inorgánico cualitativo y cuantitativo, pues fue el primero en sugerir que los metales no necesitan ser aislados para su análisis cuantitativo, bastaba con aislarlos en forma de compuestos adecuados obtenidos por precipitación. (218)

LOUIS BERNARD GUYTON DE MORVEAU 1737-1816

La biografía de este abogado y químico francés resulta bastante curiosa. Nació en Dijon en 1737, en cuya universidad su padre era profesor de leyes. Estudió también abogacía y se trasladó a París para estudiar literatura, comenzando a escribir poemas satíricos. Vuelto a su ciudad natal, por influencia de su familia, fue elegido miembro de la Academia.

En una de las reuniones de la Academia hubo una disertación sobre química, que **Guyton** criticó duramente. En el turno de réplica, el químico le recriminó que un poeta y abogado no debería hablar sobre lo que no entendía. Esta contestación enfadó al abogado que se puso a estudiar química, cosa que hizo ya toda su vida, haciendo experimentos que publicaba en el periódico de la Academia, junto con trabajos de contenido jurídico y ocasionalmente algún poema.



Louis Bernard Guyton de Morveau (1737-1816)

Su doble condición de escritor y químico le llevó redactar la sección de Química de la Gran Enciclopedia Francesa. Inicialmente, apoyó la teoría del flogisto que las expuso en la obra “Digresiones académicas” de 1772, pero los viajes de **Lavoisier** a Dijon dieron su fruto y **Guyton de Morveau** aceptó la nueva teoría de la combustión, llegando a ser un ardiente defensor de las nuevas ideas. (49)

Se le debe el primer intento de una clasificación racional de las combinaciones químicas, fundada en la definición de los elementos, que dividió en cinco clases: en la primera colocaba al oxígeno; en la segunda, los aptos para formar ácidos como el azufre; en la tercera, los metales; en la cuarta, las tierras; y en la quinta, los álcalis. Según **Francisco Vera** (1888-1967), esta clasificación se conservó en líneas generales hasta principios del siglo XX. (251)

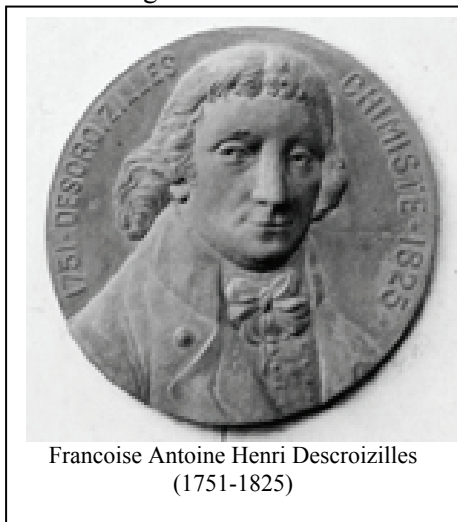
Entre otras técnicas que puso a punto está la que describió en 1784, un método para determinar el dióxido de carbono en las aguas de Vichy, basado en un descubrimiento de **Cavendish** de que el agua de cal enturbiaba las aguas que eran ricas en, el entonces llamado, gas ácido mefítico. El ex abogado llamó al aparato de vidrio graduado que mide el volumen de agua de cal añadida, gasómetro, que es un antecedente de la bureta. Es un método realmente volumétrico, ya que el fundamento del cálculo está basado en la medida del volumen de una solución.

En los años 1782 a 1784, impulsó el empleo de indicadores coloreados en los análisis volumétricos, utilizó el litmus, la cúrcuma y la brasilina como indicadores externos, valorando calcio y plomo en disolución acuosa con carbonato potásico en forma sólida, determinando gravimétricamente la cantidad utilizada de éste.

Guyton de Morveau fue nombrado, por el Emperador **Napoleón Bonaparte**, barón en 1811, pero su voto a favor de la ejecución de **Luis XVI** en la convención de 1793 nunca fue olvidado, no permitiéndole alcanzar cargos públicos. Murió en 1816. (236)

FRANÇOIS ANTOINE HENRI DESCROIZILLES 1751-1825

François Antoine Henri Descroizilles nació en 1751 en Dieppe, en una familia con cuatro generaciones de farmacéuticos, su padre había estudiado con **Claude Joseph Geoffroy** (1683-1752) en Paris, siendo un especialista en botánica.



Francoise Antoine Henri Descroizilles
(1751-1825)

De joven fue enviado a estudiar a Paris, trabajando en el laboratorio de **Guillaume François Rouelle**.

Descroizilles desarrolló un método para la detección de plomo en la sidra, mediante heparina. La adición del metal era costumbre muy extendida para conseguir la clarificación de la bebida. Este sistema se publicó en la revista *Archives de Normandie* y fue presentado por **Lavoisier** en la Academia Francesa en 1787. (236)

Entre 1787-1788 puso a punto el primer método volumétrico redoximétrico para valorar el hipoclorito disuelto en agua con solución de índigo en ácido sulfúrico hasta el cambio de color, diseñando una bureta apropiada que presentó en Paris en 1830, en "Notices sur l'alcalimètre et autres tubes chemicométriques". (51)

Este método estaba sujeto a muchos errores, pero recibió un amplio reconocimiento para su uso con fines técnicos, después de sufrir algunas mejoras, fue universalmente aplicado.

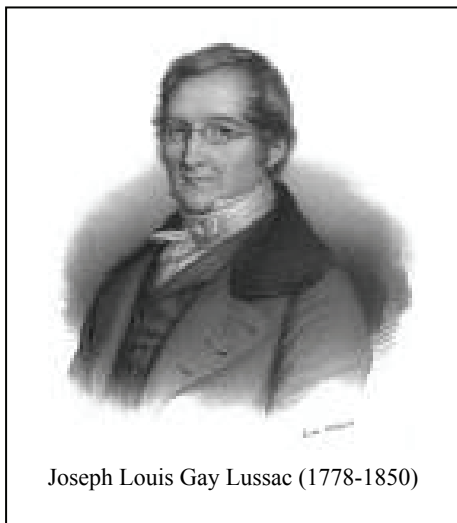
El trabajo más importante de este químico analista fue el publicado en *Ann. Chim.*, volumen 60 de 1806 y titulado "Notices sur les alkalis de comerce", donde indicó que el mejor método para la determinación del álcali en la potasa o en la sosa

es la saturación con ácido sulfúrico, utilizando un instrumento graduado llamado “*alcali metre*” y jarabe de violetas como indicador.

Algunos autores, como **Lucien Louis Koninck** (1844-1921) en 1901, consideraron a **François Antoine Descroizilles** como el descubridor de estos métodos, algunas décadas antes que **Gay Lussac**.

JOSEPH LOUIS GAY LUSSAC 1778-1850

Nació en St Leonard Haute cerca de Auvergne en 1778 y falleció en París en 1850. Estudió en un colegio de París y en 1796 ingresó en la recientemente creada École Polytechnique, siendo nombrado auxiliar de laboratorio de **Claude Louis Berthollet**, cuando éste estaba en el cenit de su carrera, en 1802 ya llegó a impartir algunas clases en tan acreditado centro de enseñanza.



Joseph Louis Gay Lussac (1778-1850)

En 1802 estableció la ley de los gases que lleva su nombre, según la cual “*a presión constante, todos los gases se dilatan la misma fracción de su volumen a 0° por cada grado de aumento de la temperatura*”. Como ocurre en tantos casos en la Historia de la Ciencia había un precedente, pues **Jacques Alexandre Charles** (1746-1823) había alcanzado conclusiones análogas en 1787, que permanecieron inéditas, antes que **Gay Lussac** diese cuenta de sus resultados y de aquí el nombre alternativo de ley de Charles - Gay Lussac que podemos encontrar en algunos textos. Para más abundar en estas circunstancias relacionadas con la prioridad de los descubrimientos,

algunos autores indican que el trabajo de **Charles** fue una repetición del trabajo de **Montons** también de 1787. (36), (117).

Por esa época, **Dalton** opinó que la composición del aire variaba con la altura, en 1804 la Academia francesa encargó a **Gay Lussac** una ascensión en globo junto con el físico **Jean Baptiste Biot**, que puede considerarse la primera realizada con fines científicos. Alcanzaron los siete kilómetros de altura, comprobando que no existía diferencia en la composición del aire a bajo y alto nivel, que la temperatura de la atmósfera decrece 1 ° C por cada 174 m, haciendo también medidas de la fuerza magnética.

Junto con su amigo de siempre y colaborador **Louis Jacques Thenard**, aisló el boro en 1808, tratando el óxido con potasio, adelantándose en solo ocho días a **Humphry Davy** en una carrera internacional para conseguir el honor del descubrimiento. En esta línea consiguió obtener cantidades importantes de sodio por reducción con hierro y carbón, durante una de estas experiencias una explosión le dejó bastante maltrecho y casi ciego. (34)

Ayudado por **Friedrich Wilhelm Humboldt**, estableció, en 1808, la ley de los volúmenes de combinación de los gases, que puede enunciarse: “*En cualquier reacción química los volúmenes de todas las sustancias gaseosas que intervienen en la misma están en una relación de números enteros sencillos.*”. (41)

En 1829 fue nombrado ensayista en jefe del *Bureau de garantie à la Monnaie*, organismo público encargado de vigilar la calidad de la moneda acuñada. Allí desarrollará un nuevo método para determinar el título de la plata, que publicó en 1832 y que causó un gran interés entre los analistas, ya que tenía más exactitud que el de copelación, utilizado oficialmente durante cientos de años. **Gay Lussac** indicaba que los valores de este último método eran erróneamente bajos y que el Estado estaba perdiendo dinero, un ensayo multilaboratorio en Europa dio la razón al químico. (236)

También determinó sosa y bórax con ácido sulfúrico e investigó, después, sobre el ácido cianhídrico, comprobando que no contenía oxígeno, demostrando que **Lavoisier** estaba equivocado cuando afirmaba que era necesaria la presencia de este elemento en los ácidos.

Añadió nuevas técnicas a la Química analítica volumétrica, como el uso de disoluciones valoradas, fabricando una pipeta similar a las que se utilizan hoy, e incluso, como no recomendaba hacer la aspiración con la boca, construyó un sistema de llenado un tanto complicado; se le considera el fundador del análisis volumétrico.

Sus brillantes cualidades científicas, el dominio de los idiomas inglés, alemán e italiano, junto con sus elevadas virtudes morales, llevaron al rey **Luis Felipe I** (1773-1850) a nombrarle, como premio a su labor, par de Francia en 1839. En 1840 renunció a la Politécnica y en 1848 a la mayor parte de sus cargos, retirándose a descansar a su finca en Lussac, donde había hecho construir un laboratorio, y aunque sufrió varias enfermedades, continuó trabajando hasta su fallecimiento en 1850.

JÖNS JAKOB BERZELIUS 1779-1848

Nació en 1779 en Väversunda, Suecia, estudió medicina en Upsala, donde fue alumno de **Anders Gustaf Ekeberg**, aunque no parecía muy entusiasmado por estos conocimientos, donde realmente destacó fue en la Química. Ya en 1800, destacó por sus observaciones acerca de las aguas minerales de Medevi, terminando los estudios de Química a la vez que los de Medicina y doctorándose en 1802. (36)



Jöns Jakob Beberzelius (1779-1848)

Compatibilizó su trabajo como médico y profesor auxiliar hasta 1806, fecha en la que pasó a encargarse de los cursos de Química de la Academia Militar Carlsberg, publicando junto a **Wilhelm Hisinger** unas Memorias relacionadas con la Física, la Química y la Mineralogía.

Berzelius fue miembro, desde 1808, de la Real Academia de Ciencias de Suecia, aunque en 1832 dejó la enseñanza para poder dedicarse por completo a la investigación. A él se le ocurrió utilizar la letra inicial del nombre latino de cada elemento como su símbolo, que fue, prontamente, adoptado, y hoy es indispensable para los químicos.

Preparó, en 1828, una tabla de pesos atómicos que fue considerada como la primera de cierta exactitud y cuyos valores no son distintos de los actualmente admitidos, salvo en dos o tres casos. (34), (52a)

Hacia 1830 era considerado la mayor autoridad en Química del mundo y su texto “De L’analyse des Corps Inorganiques” se tenía como el credo de la química, y así, cuando visitó Francia fue recibido por el rey **Luis Felipe I**.

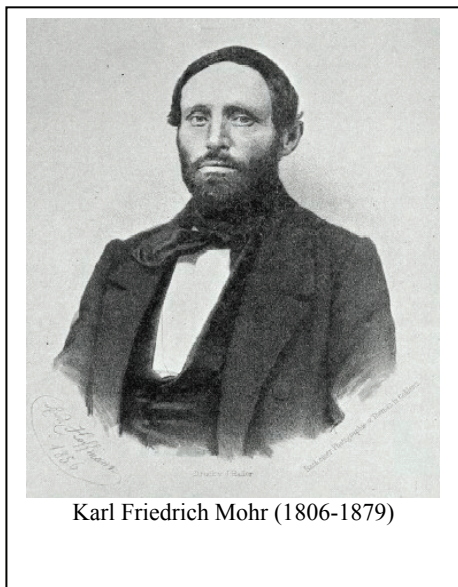
Se dedicó a muchas ramas de la ciencia como la electricidad, y gran parte de los términos que hoy utilizamos como catálisis, isómero o proteína fueron creados por él. Fue el primero que, en 1833, introdujo el término polímero, reconociendo el hecho de que dos compuestos pueden tener la misma composición elemental, pero diferentes pesos moleculares. Este fue el comienzo de un maridaje entre envases de compuestos poliméricos sintéticos y aguas minerales, iniciado siglos atrás con el

vidrio, al que el profesor **Issa Katime** considera también un polímero, aunque inorgánico. (137)

También dedicó sus esfuerzos al análisis de las aguas minerales, buscando respuesta para ciertos interrogantes como ocurrió con las de Porla, en Suecia, donde encontró: *“un pozo que tiene como una vara de hondura y en cuyo fondo se desarrollan lenta y continuamente burbujas de gas, éste consta de seis partes de azo por una de ácido carbónico, que según él proviene de la descomposición de materias orgánicas azotosas”*.

KARL FRIEDRICH MOHR 1806 - 1879

Nació en 1806 en Coblenza, hijo de un farmacéutico, estudió también farmacia en Bonn, Heidelberg y Berlín con el famoso analista **Heinrich Rose**. Falleció en Bonn en 1879.



Karl Friedrich Mohr (1806-1879)

Tras la etapa de estudiante, volvió a su ciudad natal a trabajar en el negocio familiar, dedicándose en su tiempo libre a realizar experimentos sobre diferentes asuntos científicos. En 1837, publicó un trabajo en el que exponía la teoría de la conservación de la energía, cinco años antes que **Robert Julius Mayer** (1814-1878) la publicase. El mismo **Liebig** le recomendó que no lo diera a la luz en “Annalen der Pharmazie und Chemie”, so pena de quedar desacreditado ante los ojos de los físicos. (236)

Aunque el trabajo fue publicado por una revista austriaca, el autor había perdido el interés por el tema y se dedicó a colaborar en la “Prussian Pharmacopoeia” y a la publicación, en 1847, de un libro sobre práctica farmacéutica que fue traducido al inglés y publicado en Estados Unidos.

Durante la preparación de este texto se interesó por la volumetría y recogió abundante bibliografía, dedicándose a comprobar experimentalmente el funcionamiento de los métodos, modificando algunos y remplazando otros, en 1855 publicó su trabajo que tuvo numerosas ediciones, la última en 1914, cincuenta años después de la primera. (218)

Después de arruinarse como fabricante de abonos, pasó a trabajar, como profesor, a la Universidad de Bonn, dedicando sus esfuerzos a la Geología, falleció en 1879 dejándonos infinidad de productos y equipos que llevan su nombre, una sal, una balanza, una bureta, una pinza, un taladra corchos son unos ejemplos, algunos le consideran el fundador de la volumetría, siendo el que introdujo el empleo de las soluciones normalizadas para el análisis cuantitativo. (236)

KARL REMIGIUS FRESENIUS 1818-1897

Nació en Fráncfort en 1818 y falleció en Wiesbaden en 1897. Después de trabajar como farmacéutico en su ciudad natal entró en la Universidad de Bonn en 1840.

Estudió con **Justus von Liebig** en Giesen, siendo su ayudante y obteniendo el doctorado en 1842; y nombrado profesor de Química, Física y Tecnología en el Instituto de Agricultura de Nassau. Con la ayuda económica de su padre abrió, en 1848, un laboratorio en Wiesbaden que llegaría a ser un centro de referencia para la preparación de analistas químicos, para la puesta a punto de métodos de análisis y para realizarlos con fines comerciales. (141)

Su libro sobre análisis cuantitativo, publicado en 1846, fue inmediatamente reconocido como un trabajo de gran mérito y desde entonces hasta su fallecimiento se editaron seis ediciones, que además se tradujeron al chino, alemán, inglés, francés, ruso y español.

En 1862 **Karl Remigius Fresenius** fundó el “*Zeitschrift für analytische Chemie*”, un medio para publicar las investigaciones realizadas en su laboratorio. Esta primera publicación, dedicada exclusivamente a la Química Analítica, permanece activa en manos de la quinta generación de la familia **Fresenius**. (218)

FRIEDRICH WILHEM OSTWALD 1853-1932

Nació el 2 de septiembre de 1853 en la ciudad de Riga, que en aquellos momentos formaba parte del Imperio Ruso, y hoy en día ha vuelto a ser la capital de Letonia.

Estudió en la Universidad de Dorpat, graduándose en 1875, trabajando como profesor en dicho centro hasta 1881. De 1881 a 1887 fue profesor del Instituto Politécnico de Riga y en 1887 se trasladó a la Universidad de Leipzig como profesor de Química-física, fundando el Instituto **Ostwald**, primer centro dedicado al estudio de esta ciencia, que dirigió hasta su jubilación en 1906.

Formuló, en 1888, la ley de la dilución que lleva su nombre y que rige los fenómenos de disociación en las disoluciones de electrolitos relacionando el grado y la constante de disociación. También enunció la regla de Grados que dice que: “*Un sistema químico que se presenta en varios estados energéticos, por sustracción de energía no se transforma directa, sino gradualmente, en el estado energético más pobre*”. (259)

En 1900 descubrió un procedimiento de preparación del ácido nítrico que lleva su nombre, por oxidación del amoníaco, facilitando la producción en masa de fertilizantes y de explosivos en Alemania durante la I Guerra Mundial. Ideó un viscosímetro que se sigue utilizando para medir la viscosidad de las disoluciones.

Entre su prolífica creación científica fue fundamental, para la Química Analítica, su obra aparecida en 1894 titulada “*Los principios científicos de la Química Analítica*”, en la que elaboraba una base científica que explicaba numerosos procesos analíticos que se establecieron inicialmente de forma empírica. (28)

Los conocimientos analíticos pudieron asentarse entonces sobre una base científica merced a los trabajos de **Ostwald** recogidos en la obra citada, en la que se inicia la aplicación a la Química Analítica de la teoría ácido base, la de los indicadores, las constantes de disociación y el principio del producto de solubilidad.

Un curso de análisis cuantitativo era, antes de **Ostwald**, un curso de técnicas y métodos, un conjunto de recetas; el libro del científico citado y los avances de la Química Física contribuyeron a que los métodos de Análisis Químico no fueran puramente empíricos, pudiendo ahora predecirse nuevas técnicas teóricas que confirma posteriormente la experimentación. (51)

Un dato a tener en cuenta es que las Matemáticas se introdujeron en la Química con la Fisicoquímica, encontrándose con el obstáculo de que la falta de conocimientos de los químicos en esta materia les impedía acceder a las nuevas explicaciones basadas en la Termodinámica. La mayoría de los químicos orgánicos alemanes eran experimentadores y no les agradaba esta parte de su ciencia tan teórica. Fue **Ostwald** quien escribió un texto para la enseñanza de esta nueva disciplina. (218)

Hay que considerar que junto con **Jacobus van't Hoff** y **Svante Arrhenius** fueron los fundadores de esta nueva disciplina y que para conseguir su consolidación fundaron la revista “*Zeitschrift für physikalische Chemie*”, que sirvió de cauce de expresión a las nuevas teorías.

Entre sus obras destacan “*Filosofía natural*” (1902) y “*Ciencia del color*” (1923). Obtuvo el premio Nobel de Química, en 1909, por sus investigaciones sobre

la catálisis, los principios fundamentales que gobiernan los equilibrios químicos, y la velocidad de reacción y el equilibrio químico. **Ostwald** falleció en Grossbothen, cerca de Leipzig, el 3 de abril de 1932. (49)

Como final de este capítulo debemos decir que hasta casi el final del siglo XIX, coincidiendo con la fecha de nuestro trabajo, el interés de la Química Analítica estaba centrado en el conocimiento de la composición de la materia inorgánica, la más importante en las Aguas Mineromedicinales, por lo que se circunscribía a las técnicas fundamentales de los métodos gravimétricos y volumétricos. El extraordinario aumento de los métodos de síntesis orgánica con el consiguiente desarrollo de nuevos productos, urgió a los analistas a la creación de mejores métodos de análisis de todo tipo de productos, entre los que se figuran sustancias que se encuentran frecuentemente en las aguas.

El desarrollo de estas técnicas hizo que el químico analista necesitase conocer; no solo el fundamento de las reacciones de la Química inorgánica y orgánica, y las bases del análisis cualitativo y cuantitativo; sino también conocer las limitaciones de los métodos, las interferencias y las fuentes de error. En unas palabras, se necesitaba una formación básica que hacía que sólo ellos pudieran abordar ciertos problemas que no deberían ya quedar en manos de no profesionales.