

La teoría del flogisto y la Revolución química.

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 alquimistas¹. 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”². 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 Huygens³ 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”.

¹ Podría decirse que Boyle fue un alquimista desprejuiciado.

² Huygens, Christiaan., 1888, *Oeuvres Complètes*, 30 vols., La Haye: Martinus Nijhoff, 1888-1950 Vol 10. p. 239

³ (Leibniz a Huygens, 29 de diciembre de 1691, en Huygens, *op. Cit.*, Vol 10 p. 228).

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 reniega de los principios aristotélicos⁴ y postula 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 pétrea*, 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 principio 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*.⁵

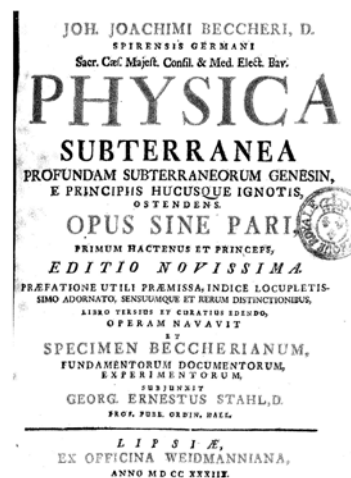


Figura 1 **Beccher, J J., *Physica Subterranea***, con los fundamentos, documentación y experimentos de G. E. Stahl. Edición de 1703. Biblioteca Universitaria de Farmacia. Madrid.

En la cuarta sección se ocupó de la formación de

⁴ Beccher decía que un buen peripatético es un mal químico.

⁵ Se ha tratado de vincular, erróneamente, estos principios con la sal, el azufre y el mercurio de los alquimistas.

los *mixtos*⁶. 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.



Figura 2. Georg Ernest Stahl. (1660 – 1734)

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 modificada 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 dogmaticae 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 teó-

⁶ Los mixtos son sustancias formadas por los elementos, o principios, en una proporción y modo determinado, lo que le da su forma y cualidades características.

ricos 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.

§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, æconomicus, practicus.

§5. Efficiens Chymiae causa, seu quæ ipsam exercet, est Chymicus.⁷

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

⁷ §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.

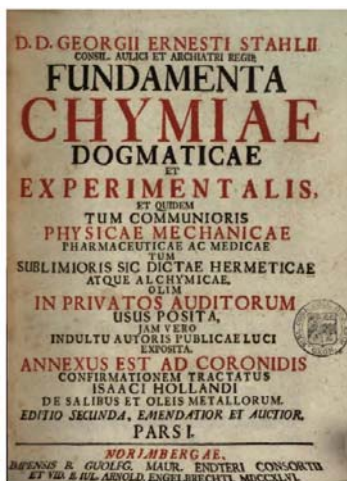


Figura 3. Stahl, G. E., *Fundamenta Chymiae*, 2ª Ed. Nuremberg, (1746)

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 instrumentales, 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.

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 mixtos, y los compuestos — de acuerdo con las diferencias de sus mixturas — son *mixtos*, *compuestos* o *agregados*. Los *mixtos* están formados únicamente por *principios*, los *compuestos* están formados por *mixtos* 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 *físico* 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 químico 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 mixtos son compuestos formados por esos principios.

El primer objeto de la Química es la *corrupción* (lo que llamaríamos, *análisis*) y el segundo la *generación* (la *síntesis* de compuestos). Sobre estos dos aspectos, le dedica una considerable extensión en su *Fundamenta* y da 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 com-

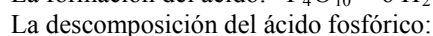
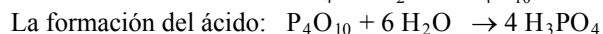
ponentes se disipa. Algunos de esos cuerpos combustibles, dejan un ácido al quemarse mientras que otros dejan un residuo pulverulento sólido. Este residuo que posee las propiedades de una “tierra” se llama, genéricamente, la “calx” (cal) del cuerpo combustible. Los metales son sustancias compuestas que 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.⁸

⁸ El proceso puede esquematizarse mediante las siguientes ecuaciones:

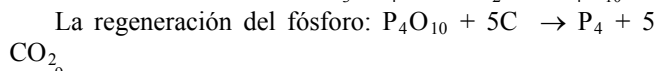
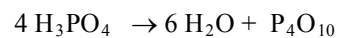


Para esta última etapa, en vez del carbón, Stahl propuso también diversas sustancias combustibles “en tanto puedan proveer la cantidad suficiente de calor” y afirmó que pueden convertir el “ácido seco de fósforo” en fósforo. En vez de carbón, la reducción se puede lograr con negro de humo, azúcar, resinas 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 “prueba” que todos los cuerpos combustibles contienen el mismo principio, y ese principio es el “flogisto”.

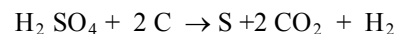
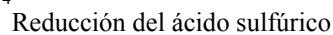
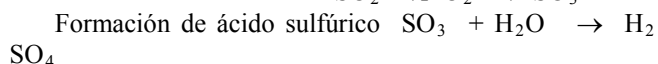
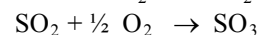
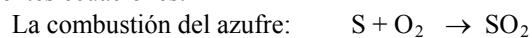
Stahl también analizó que cuando el azufre se quema se convierte en ácido sulfúrico. Pero si el ácido sulfúrico se calienta con carbón, o con fósforo, se convierte nuevamente en azufre⁹. Si se reemplaza el carbón por antimonio o estaño también se regenera el azufre. En este caso el razonamiento es similar 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*¹⁰; 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 considera-



⁹ El proceso puede esquematizarse mediante las siguientes ecuaciones:

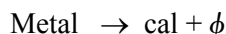


¹⁰ Se refiere al *minio*, Pb_3O_4

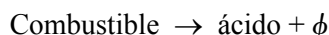
das tan completas, que su opinión fue adoptada por los químicos de la época, casi sin excepción.

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 es lo suficientemente fuerte, restaura completamente el metal.

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)¹¹. 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 cales. 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”¹² del cual, por la acción de un ácido, precipita azufre. A partir de la reducción de cales 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, al cual llamó “flogisto”.

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), Torbern 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

¹¹ De allí que se ha afirmado que Beccher creía en los tres principios de los alquimistas: azufre, mercurio y sal.

¹² Es una mezcla de sulfuro de potasio y polisulfuros de potasio, que se obtiene a partir de carbonato de potasio y azufre.

una cal, fue un desafío que ningún químico pudo vencer.

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. Pero desde siglos atrás se sabía que la calcinación va acompañada por un aumento de peso.

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 Maquer 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”¹³. 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). 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 y que debería investigarse si existen otras “cales” de comportamiento similar a la del mercurio.

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 emparchar la teoría formulando diversas hipótesis sobre sus resultados experimentales. Pero los trabajos de Lavoisier sobre la combustión son los que provocaron 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.



Figura 4. Joseph Priestley (1733 – 1804).

Priestley, un teólogo no conformista, 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 apa-

¹³ Dumas, J. B.: (1837); *Leçons sur la philosophie chimique professées aux Collège de France... recueillies par M. Bineau*. Ebrard. Paris. p. 144 - 145.

ratos 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 1772¹⁴. 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 mar.

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.



Figura 5. Antoine Laurent Lavoisier (1743 – 1794) y Marie-Anne Pierre Paulze (1758 -1836).

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

¹⁴ 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.

agua descubrió el oxígeno, — al que bautizó “aire desflogisticado” — y estudió sus propiedades¹⁵. 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*”.¹⁶ 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.¹⁷

Ya en 1772 Lavoisier había presentado una memoria describiendo diversos experimentos que prueban que al quemar fósforo o calcinar metales en aire, los

¹⁵ “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 then 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)

¹⁶ Priestley, J., (1800): *The Doctrine of Phlogiston Established*, p. 88.

¹⁷ Carl Wilhem 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.

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). Esto le permitió establecer que lo que se incorporaba a la cal era el “aire deflogistizado” 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 éminement 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 ...*”¹⁸. 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:

38 DÉCOMPOSITION
7 à 8 pouces cubiques d'un fluide élastique beaucoup plus propre que l'air de l'atmosphère à entretenir la combustion & la respiration des animaux.
Ayant fait passer une portion de cet air dans un tube de verre d'un pouce de diamètre & y ayant plongé une bougie, elle y répandoit un éclat éblouissant; le charbon au lieu de s'y consumer paisiblement comme dans l'air ordinaire, y brûloit avec flamme & une forte de décrépitation, à la manière du phosphore, & avec une vivacité de lumière que les yeux avoient peine à supporter. Cet air que nous avons découvert presque en même temps, M. Priestley, M. Schéele & moi, a été nommé par le premier, air déphlogistiqué; par le second, air empiréal. Je lui avois d'abord donné le nom d'air éminement respirable: depuis, on y a substitué celui d'air vital. Nous verrons bientôt ce qu'on doit penser de ces dénominations.
En réfléchissant sur les circonstances de cette expérience, on voit que le mercure en se calcinant absorbe la partie salubre & respirable de l'air, ou, pour parler d'une manière plus rigoureuse, la base de cette partie respirable; que la portion d'air qui reste est une espèce de mofete, incapable d'entretenir la combus-

Figura 6. Lavoisier, A. L., (1789) *Traité élémentaire de Chimie*. Página 38

- 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 γεινομοα = 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 experimental¹⁹.

¹⁸ Este aire, descubierto casi al mismo tiempo por el señor Priestley, el señor Scheele y yo ...”*Traité...* p. 38

¹⁹ *Œuvres*, vol. II, p. 623.

Aunque Lavoisier no descubrió el oxígeno ni fue el primero en considerar que el oxígeno es un elemento²⁰ 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 la composición era 73 partes de gas mefítico y 27 partes de gas eminentemente respirable²¹, 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)²². 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 memoria²³ 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”²⁴.

Teoría del calórico

Aunque Lavoisier no creía que el calor tuviese peso, lo consideraba aún como un “elemento impondera-

ble”, 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.

« ... 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, reparoît & devienne libre »²⁵

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:

gaz oxygène + phosphore = acide phosphorique + calorique.

¿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

²⁰ Más de un siglo antes, Mayow había indicado que el aire está formado por dos “principios”.

²¹ Lavoisier, A. L., (1789): *Traité élémentaire de Chimie*. Tome premier. Cuchet. Paris. Chap. III. Décomposition de l'air, p. 40.

²² *Œuvres*, vol. II, p. 225.

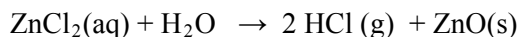
²³ *Œuvres*, vol. II, p. 248.

²⁴ Los llamados “hidrácidos”, como el clorhídrico, son sustancias ácidas en cuyas moléculas no hay oxígeno.

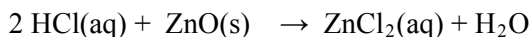
²⁵ “... diremos que un gaz o fluido aeriforme es una combinación de calórico con una sustancia cualquiera y, en efecto, cada vez que se forma un gas hay empleo de calórico y, recíprocamente, todas las veces que un gaz pasa al estado sólido o fluido, la porción de calórico necesario para constituirlo 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).

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.

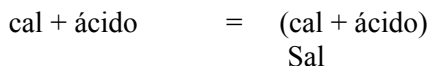
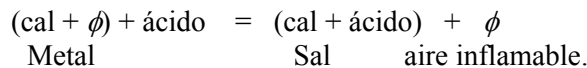
En términos modernos



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 descriptas anteriormente pueden representarse mediante:



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 deflogisticado” (oxígeno) facilitaron la clave para resolver la cuestión.

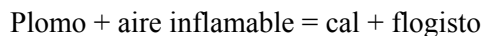
La composición del agua

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 deflogisticado 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 Priestley²⁶ investigó la reducción de las sales 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 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

²⁶ Priestley, J.; (1790): *Experiments and Observations on Different Kinds of Air*. Vol. I, p. 249.

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*²⁷.

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.”²⁸

²⁷ 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.**

²⁸ ... 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.

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 cales. 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.²⁹ 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.

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.”³⁰

²⁹ **Priestley, J.; (1790): *Experiments and Observations on Different Kinds of Air*. Vol. I, pp. 258 y ss.**

³⁰ ... (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.**

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.”³¹

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 deflogisticado (O_2) comenzaron como una continuación del trabajo preliminar de Priestley y Warltire, y los expuso en una memoria cuyo título es *Experiments on Air*³². 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 Warltire). 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

³¹ 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.

³² *Phil. Trans* 1784. 74, p. 119 y ss; Partington, J. R.; “The composition of Water”, *Alembic Club Reprint* N° 3. 1928.

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 deflogisticado y aire inflamable en un globo de vidrio cuya capacidad era de 8800 granos³³. 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 deflogisticado = 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 ácido³⁴, 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:



Figura 7. Henry Cavendish (1731 – 1810)

³³ En este experimento, un grano se consideró como el volumen que ocupa un grano (0.06g) de agua.

³⁴ La chispa eléctrica provocaba la reacción del oxígeno con el nitrógeno.

“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.”³⁵

Más adelante, reafirmó:

“According to this hypothesis, we must suppose, that water consist of inflammable air united to dephlogisticated air...”³⁶

En la primavera de 1783, Sir Charles Bladgen, (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. 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 el experimento de 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, 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 Bladgen. La cantidad de agua formada fue considerable lo que les permitió afirmar que el agua se forma a partir de

1 volumen de oxígeno

³⁵ “Creo que debemos admitir que el aire deflogisticado sólo es, en realidad, nada más que agua deflogisticada o agua despojada de su flogisto o, en otras palabras, que el agua consiste en aire deflogisticado (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.

³⁶ “De acuerdo con esta hipótesis, debemos suponer que el agua consiste en aire inflamable unido a aire deflogisticado. *Ibidem*, p. 180.

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*»³⁷, la publicación de la memoria de Cavendish se demoró hasta 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, mien-

³⁷ 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. Bladgen, 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, Bladgen, en una carta publicada en los *Chemische Annalen* de Lorenz Crell, (Vol. I. p. 58) acusa severamente al gran químico francés de haber querido plagiar el descubrimiento de Cavendish, acusación a la cual Lavoisier nunca respondió.

tras que el hidrógeno se escapa en estado gaseoso”³⁸. 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 Stahl.

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 calcina un cuerpo 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”.³⁹



Figura 8. Richard Kirwan, (1733 – 1812)

Kirwan gozaba de una excelente reputación, en parte por sus trabajos sobre Mineralogía⁴⁰ 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 regia⁴¹, 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.

³⁸ En realidad el hidrógeno proviene del ácido y en la solución no hay óxido del metal.

³⁹ Kirwan, R.; (1787): *Essay on Phlogiston and the Constitution of Acids*, p. 25.

⁴⁰ Su tratado *Elements of Mineralogy* (1784) fue el resultado de 18 años de investigaciones sobre afinidad quími-

ca. Esta obra, en 2 volúmenes fue objeto de varias ediciones hasta 1810.

⁴¹ 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.

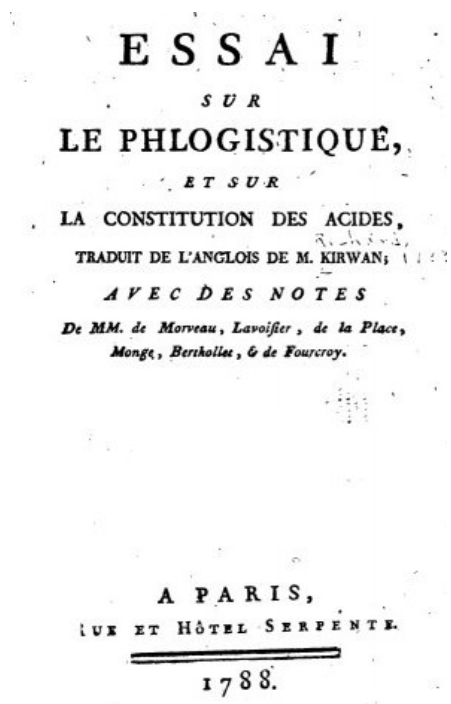


Figura 9. Kirwan, R., (1789): *Essay sur le phlogistique*

El triunfo de la revolución

En 1788, el libro de Kirwan fue traducido al francés por Marie-Anne Pierette Paulze (1758 – 1936), la esposa de Lavoisier⁴². 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 decimosegunda 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 adhiriendo 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 obligó a abandonar Birmingham y radicarse en los Estados Unidos.

Bibliografía:

Holmyard, E. J. (1990) *Alchemy*. Dover Publications Inc. New York.

Leicester, H. M., (1956): *The Historical Background of Chemistry*. John Wiley & Sons, Toronto.

Partington, J. R., (1945) : *Historia de la Química*. Espasa – Calpe Argentina S.A., Buenos Aires.

Thomson, T., (1830): *The History of Chemistry*, Vol. I. Coburn & Bentley. London.

⁴² *Essai sur le phlogistique, et sur la constitution des acides. Traduit de l'Anglois de M. Kirwan. Avec des notes de M.M. de Morveau, Lavoisier, de la Place, Monge, Berthollet & de Fourcroy.* Paris. 1788.