

## La Química Cuantitativa



Antoine Laurent Lavoisier  
(1743 – 1794)

Gracias a los trabajos de Lavoisier y su concepción de que el objetivo de la Química es descifrar la relación entre las propiedades de la materia y su naturaleza efectuada mediante el análisis cuantitativo, el último cuarto del siglo XVIII se caracterizó por un desarrollo notorio de la investigación química. En su *Traité Élémentaire de Chimie* (1789) escribiría “La química avanza hacia su objetivo, dividiendo, subdividiendo y volviendo a subdividir”<sup>1</sup>. Según él, todas las técnicas de las experiencias de Química se fundamentan sobre el siguiente principio: “Debemos siempre admitir un balance o igualdad exacta entre los principios que constituyen el cuerpo en examen y los que forman los productos del análisis mismo”<sup>2</sup>

En esta misma obra analiza la polisemia de la palabra elemento:

<sup>1</sup> Lavoisier, A. L., (1789) : *Traité Élémentaire de Chimie*, p. 137

<sup>2</sup> *Ibid*, p. 101.

Je me contenterai donc de dire que, si par le nom d'éléments nous entendons désigner les molécules simples et indivisibles qui composent les corps, il est probable que nous ne les connaissons pas : que, si, au contraire, nous attachons au nom d'éléments ou de principes des corps l'idée du dernier terme auquel parvient l'analyse, toutes les substances que nous n'avons encore pu décomposer par aucun moyen sont pour nous des éléments ; non pas que nous puissions assurer que ces corps, que nous regardons comme simples, ne soient pas eux-mêmes composés de deux ou même d'un plus grand nombre de principes; mais, puisque ces principes ne se séparent jamais, ou plutôt puisque nous n'avons aucun moyen de les séparer, ils agissent à notre égard à la manière des corps simples, et nous ne devons les supposer composés qu'au moment où l'expérience et l'observation nous en auront fourni la preuve.<sup>3</sup>

De esta manera, Lavoisier expresaba que asignarle la categoría de “elemento” a una especie, era algo provisorio. En su *Traité*, publicó una lista de 33 elementos entre los que incluyó a la luz, al calórico, la alúmina y la sílice.

La conservación de la masa y la existencia de elementos con características inmutables que se podían determinar mediante el análisis químico, hicieron de Lavoisier un atomista “científico” y esta doctrina fue central en el nuevo paradigma químico.

### La Química cuantitativa

A partir de las enseñanzas de Lavoisier, las balanzas, los “bertholímetros”, los “eudiómetros”, pasaron a ser instrumentos infaltables en cualquier laboratorio y de esta manera se llegaron a enunciar varias “leyes” empíricas que se conocen, hoy en día, con el nombre

<sup>3</sup> Me limitaré a decir que, si con el nombre de elementos designamos a las moléculas indivisibles y simples que componen los cuerpos, es probable que no los conozcamos; pero si, por el contrario, el nombre elemento o principio nos da la idea del último término que gestiona el análisis, todas las sustancias que en ningún caso hemos sido capaces de descomponer son para nosotros elementos. No podemos asegurar que esos cuerpos, que consideramos como simples no se componen de dos o incluso un número mayor de principios, sino que esos principios no separados, o mejor dicho, que no tenemos manera de separarlos, actúan ante nosotros como cuerpos simples, y no debemos suponerlos compuestos hasta que la experiencia y la observación nos hayan proporcionado la evidencia. (*Traité...* página 7)

de “Leyes gravimétricas”.

Estas leyes enuncian relaciones entre masas de distintas sustancias en distintos procesos de síntesis, descomposición o combinación.

Los enunciados de estas leyes, que suelen ser un trabalenguas para nuestros estudiantes, fueron la base del establecimiento de una teoría acerca de la naturaleza de la materia que, si bien ha sido completamente reinterpretada, permitió un avance espectacular en el desarrollo de la Química.

Las leyes gravimétricas se asientan en una ley empírica enunciada por Lavoisier referida a la constancia de la masa en los procesos químicos, enunciada como “ley de la indestructibilidad de la materia” en el texto citado y que traducida a un lenguaje contemporáneo puede expresarse como

“La masa de un sistema aislado permanece constante cualquiera sea las transformaciones físicas o químicas que en él ocurran”.

### Proporciones constantes

Ya en el siglo XVII se pueden encontrar ejemplos aislados de análisis y síntesis cuantitativas de sustancias. Johann Kunckel (1630 – 1703), había hallado que 12 partes de plata daban 16 partes de “luna córnea” (cloruro de plata), valor muy próximo al correcto que es 15,9. Tobern Olaf Bergman (1735 – 1784) realizó un gran número de análisis de sales metálicas a fin de determinar las proporciones de metales que contenían. De modo que la mayoría de los químicos que se dedicaban a la investigación cuantitativa, admitían, tácitamente, que cada sustancia tiene una composición definida.

Joseph Louis Proust (1754 – 1826), fue un químico francés que trabajó como Profesor de Química en Madrid entre 1789 y 1808. Realizó un gran número de análisis de investigaciones sobre la composición de minerales y de sustancias obtenidas artificialmente. En 1797 descubrió el óxido de cobre (I) y demostró que hay metales que pueden formar más de un óxido. También encontró que hay más de un sulfuro de cobre cada uno de los cuales tiene una composición definida.



Figura 1. Joseph Louis Proust (1754 – 1826)

En 1797, Proust enunció una generalización empírica que se conoce hasta hoy en día como “ley de las proporciones constantes”:

Debemos reconocer una mano invisible que maneja la balanza en la formación de los compuestos. Un compuesto es una sustancia a la cual la naturaleza asigna relaciones fijas, o sea un ser al cual la Naturaleza crea siempre con una balanza en la mano, pondere et mesura”.

En nuestro lenguaje moderno:

“Cada sustancia tiene una composición en peso definida”.

Esta ley encontró una encendida oposición en Claude Louis Berthollet (1748 - 1822) quien, a través de su libro *Statique Chimique*, sostenía que:

“Los metales como el cobre, estaño y plomo, al ser calentados al aire pueden absorber oxígeno continuamente en proporciones que van aumentando hasta un cierto límite superior fijo, dando de este modo, una serie continua de óxidos, como queda evidenciado, en el caso del plomo, por el cambio de color”.

Proust, en una serie de artículos que aparecieron entre 1802 y 1808, demostró que esos óxidos eran mezclas de un número pequeño de óxidos definidos y distinguió cuidadosamente entre mezclas (*mélanges*) y soluciones (*dissolutions*) por una parte y compuestos químicos (*combinaisons*) por otra. Así, de esta manera, los términos de la supuesta serie de óxidos de estaño eran mezclas de dos óxidos definidos, el subóxido (80 % de estaño y 20 % de oxígeno) y del protóxido (estaño 72%, oxígeno 28%). Analizando sulfuros metálicos encontró casos análogos de mezclas.

También refutó Proust las opiniones de Berthollet sobre la composición variable de ciertas sales de cobre, de nitratos de mercurio, etc. Sin embargo, no pudo refutar empíricamente la hipótesis de Berthollet según la cual las aleaciones metálicas y los vidrios eran “compuestos” formados en proporciones indefinidas<sup>4</sup>.

En los albores del siglo XIX, no sólo Proust sino un gran número de químicos habían reconocido que los elementos pueden combinarse en más de una proporción para dar compuestos distintos.

En 1789, William Higgins (1763 – 1825) publicó en su libro “*A Comparative View of the Phlogistic and Antiphlogistic Theories*”. Entre las conclusiones experimentales que expone en ese libro podemos mencionar:

“Por lo tanto, 100 granos de azufre requieren 100 ó 102 de materia gravitante real de aire deflogistizado para formar ácido vitriólico volátil y como el ácido vitriólico volátil tiene una gravedad específica muy poco menor que el doble de la del aire deflogistizado, podemos concluir que las moléculas últimas de azufre y de aire deflogistizado contienen igual cantidad de materia sólida; ... De aquí podemos concluir que **en el ácido vitriólico volátil una molécula última está unida a una sola molécula última de aire deflogistizado y que en el ácido vitriólico perfecto cada molécula simple de azufre está unida a dos de aire deflogistizado, siendo la cantidad necesaria para la saturación...** Si dos pulgadas cúbicas de aire inflamable ligero requieren de sólo una de aire deflogistizado para que se condensen, tenemos que suponer que contienen igual número de divisiones y que la diferencia de sus gravedades específicas depende principalmente del tamaño de sus moléculas últimas, o tendremos que suponer que las moléculas últimas del aire inflamable ligero requieren de 2, 3 o más moléculas últimas de aire deflogistizado para saturarlas. Si este último fuera el caso, podríamos producir agua en un estado intermediario, tanto como los ácidos vitriólico y nitroso, lo que parece ser imposible, en cualquier proporción que mezclamos nuestros aires, o bajo cualquier circunstancia que los combinemos, el resultado es invariablemente el mismo. Esto es semejante a lo que se puede observar respecto de la descomposi-

ción del agua. Por lo tanto, podemos concluir justamente que **el agua está compuesta por moléculas formadas por la unión de una molécula simple de aire deflogistizado a una molécula última de aire inflamable ligero y que ellas son incapaces de unirse a una tercera molécula de cualquiera de sus principios constituyentes**”<sup>5</sup>.

Este último párrafo indica que Higgins se había dado cuenta que **las combinaciones químicas tienen lugar solamente por la unión de los átomos y que la unión involucra números definidos de átomos, siendo lo mismo válido para las descomposiciones**. Esto sería corroborado una década más tarde por Proust.

Si bien Higgins encontró que para formar un compuesto los átomos se combinan en proporciones definidas, no llegó a establecer enunciados concretos que le permitiesen adjudicarse la paternidad de la teoría atómica, algo que reclamó insistentemente luego de la publicación de la obra de Dalton.

### Proporciones múltiples

Aunque Proust había reconocido que dos elementos pueden combinarse en más de una proporción no llegó a establecer claramente la relación entre las cantidades de uno de ellos que se unía con una masa dada del otro. Tal como lo mencionamos más arriba, eso fue establecido por Higgins, no sólo en el caso de los óxidos de azufre sino también en el caso de los óxidos de nitrógeno, aunque no lo publicó como un enunciado de generalización empírica.

La bibliografía suele adjudicar a Dalton el enunciado de la llamada “ley de las proporciones múltiples”. En rigor Dalton sólo dijo:

“Si hay dos cuerpos A y B que tienden a combinarse, el orden según el cual los componentes pueden formarse, comenzando por el más simple, es el siguiente:

1 átomo de A + 1 átomo de B = 1 átomo de C, binario

1 átomo de A + 2 átomos de B = 1 átomo de D, ternario

2 átomos de A + 1 átomo de B = 1 átomo de E, ternario

<sup>4</sup> Hoy en día se conoce un gran número de sustancias naturales (por ejemplo, muchos silicatos) y un elevado número de sustancias artificiales que no tienen composición definida, a pesar de lo cual se las considera “sustancias”. Los compuestos que tienen composición definida se llaman “daltónidos” en homenaje a Dalton quien fue un firme defensor de la teoría de Proust. Las sustancias que tienen composición variable se llaman “berthólidos” en homenaje a Berthollet.

<sup>5</sup> Higgins “*A Comparative View...*” pág. 37

1 átomo de A + 3 átomos de B = 1 átomo de F, cuaternario

3 átomos de A + 1 átomo de B = 1 átomo de G, cuaternario

Las siguientes reglas generales pueden ser adoptadas como guía en todas las investigaciones relativas a la síntesis química:

1º) Cuando puede obtenerse un solo compuesto de dos cuerpos, se supondrá binario a menos que alguna causa indique lo contrario.

2º) Cuando se observen dos compuestos, se los supondrá a uno binario y al otro ternario.

3º) Cuando se obtienen tres compuestos podemos esperar que uno de ellos sea binario y los otros dos ternarios.

4º) Cuando se observan cuatro compuestos, deberían esperarse uno binario, dos ternarios y uno cuaternario, etc.

5º) Un compuesto binario deberá tener siempre un peso específico mayor que la mezcla de los dos ingredientes.

6º) Un compuesto ternario deberá tener siempre un peso específico mayor que la mezcla de un binario y uno simple que de combinarse lo formarían.

7º) Las reglas y observaciones anteriores se aplican igualmente cuando se combinan dos cuerpos tales como C y D, D y E, etc.

Por la aplicación de estas reglas a hechos químicos ya bien establecidos, deducimos las siguientes conclusiones:

Que el agua es un compuesto binario de hidrógeno y oxígeno y los pesos relativos de los átomos elementales están aproximadamente 1: 7.

Que el amoníaco es un compuesto binario de hidrógeno y ázoe y los pesos relativos de los dos átomos están aproximadamente como 1: 5... “.

Es decir, Dalton generalizó las relaciones entre átomos cuando hay más de un compuesto formado por los mismos elementos.

El enunciado que suele aparecer en los textos, afirmando que cuando dos sustancias simples se combinan para formar más de un compuesto, las masas de uno de ellos que se combinan con la misma masa del otro guardan entre sí una relación sencilla, es atribuido a Jöns Jacob Berzelius.

## Equivalentes

La llamada “ley de los equivalentes” surgió del estudio de las proporciones en que se combinan los ácidos y las bases. En 1699, Wilhelm Homberg (1652 – 1715), determinó las masas de varios ácidos necesarios para neutralizar una misma masa de sal de tártaro ( $K_2CO_3$ ), así como las masas de las distintas sales obtenidas por evaporación; pero sus resultados no son exactos.

En 1766, Henry Cavendish encontró que masas iguales de un mismo ácido requieren, para neutralizarse, diferentes masas de bases diferentes y llamó *equivalentes* a dichas masas. En 1788 encontró que las masas de ácido sulfúrico y de ácido nítrico que neutralizaban a la misma masa de potasa, también se neutralizaban con la misma masa de mármol. Halló así que las relaciones entre las masas de los dos ácidos eran las mismas en ambos casos.



Figura 2. Jeremiah B. Richter (1762 – 1807)

En 1783, Kirwan determinó las masas de varios metales y de varias bases requeridas para saturar 100 partes de tres ácidos inorgánicos, expresando sus resultados en tablas que son, esencialmente, tablas de masas equivalentes, aunque de ellas no sacó conclusión alguna.

El que encontró una relación matemática entre los “equivalentes” de una misma sustancia al reaccionar con sustancias diferentes fue Jeremiah Benjamin Richter (1762 - 1807). En esa época se entendía por “equivalente” a la masa de un ácido requerida para neutralizar una masa dada de álcali. Hoy en día se ha extendido el concepto llamando equivalente a la masa de un elemento que se combina con (o que sustituye a) 1,0 g de hidrógeno, u 8 g de oxígeno o 35,5 g de cloro en un determinado compuesto.

En 1791 Richter estableció que al agregar acetato de calcio a una solución de tartrato de potasio, precipitaba tartrato de calcio y el sistema resultante era neutro. Repitiendo los experimentos con otras reacciones de doble descomposición encontró que si las soluciones iniciales eran neutras, los productos también lo eran; por lo que dedujo que debía existir una relación de masas constante entre las sustancias intervinientes. Ese fue el germen del enunciado de la ley que lleva su nombre. En los años siguientes establece una cantidad enorme de relaciones de masas entre las sustancias que se combinan y las que se descomponen, así como tablas en las que para cada ácido dan las proporciones de combinación de las distintas bases.

En el año 1795<sup>6</sup> Richter enuncia:

“Si P es la masa de un elemento determinante y a, b, c, d, e, etc., las masas por él determinados y si Q es la masa de otro elemento determinante y  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ , etc., representan las masas del mismo elemento y si, las masas de compuestos neutros P + a y Q +  $\beta$ , P + a y Q +  $\gamma$ , P + c y Q +  $\delta$ , P + a y Q +  $\epsilon$ , etc. se descomponen por doble afinidad, de modo que los productos resultantes sean neutros, se verifica que las masas a, b, c, d, e, etc., tienen entre sí las relaciones cuantitativas iguales a las correspondientes entre las masas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ , etc., o inversamente”.

Muy claro ¿no? Este jeroglífico, traducido al lenguaje químico moderno dice que

“Los equivalentes químicos de un mismo elemento en compuestos distintos guardan entre sí una relación sencilla”.

En 1802 Ernst Gottfried Fischer traduce al alemán el libro de Berthollet *Recherches sur les Lois de L’Affinité* en el cual agrega una tabla única de pesos equivalentes de ácidos y bases referidos a 1000 partes de ácido sulfúrico<sup>7</sup>. Esta tabla se reproduce parcialmente en la Figura 3. De la tabla se observa, por ejemplo, que para neutralizar 859 partes en peso de soda (NaOH) se requieren 427 partes en peso de lo que se llamaba en ese entonces ácido fluórico (HF), 577 partes en peso de ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), etc. o para neutralizar 1405 partes en peso de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) se requieren 525 partes en peso de alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O), 615 partes en peso de magnesia (Mg(OH)<sub>2</sub>), etc.

Bases		Ácidos	
Alúmina	525	Fluórico	427
Magnesia	615	Carbónico	577
Amoníaco	672	Muriático	712
Cal	793	Oxálico	755
Soda	859	Fosfórico	979
Estronciana	1329	Sulfúrico	1000
Potasa	1605	Nítrico	1405
Barita	2222	Acético	1480

Figura 3. Tabla de equivalentes de Fischer

Richter mismo publicó una tabla en el año 1803 que contenía 18 ácidos y 30 bases.

De esta manera, en los albores del siglo XIX, los químicos disponían de un conjunto de leyes que les permitían desarrollar fructíferamente su profesión.

#### Bibliografía:

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

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

**Thomson, T., (1831):** *The History of Chemistry*, Vol. II. Colburn & Bentley, London.

**Perrin, J., (1948):** *Los Principios de la Química Física*, Espasa Calpe Argentina S.A, Buenos Aires.

<sup>6</sup> Ueber die Neuern Gegenstände der Chymie, 1795, IV, 67

<sup>7</sup> Ueber die Gesetze der Verwandtschaft. Claude Louis Berthollet. Berlin. 1802. p.229