

Figura 9. Mapa de potencial electrostático del benceno con el sistema p en tonos rojos.

que nucleófilo. Claramente se puede observar para el caso de la ciclohexanona (Fig. 10) que las regiones azules (mayor valor del orbital LUMO) se encuentran sobre el carbonilo y, además, se puede apreciar como este color azul es más intenso sobre la cara axial, lo que sugiere que el ataque nucleófilo tendrá lugar preferentemente sobre esta cara.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Entre los textos básicos modernos aplicados a la modelización molecular se puede destacar: Leach, A.R. *Molecular Modelling. Principles and Applications*. Addison Wesley Longman, 1997; Entre las revistas especializadas en química computacional se incluyen: *Journal of Computational Chemistry* (*J. Comput. Chem.*) y *Journal of Computer-Aided Molecular Design*.

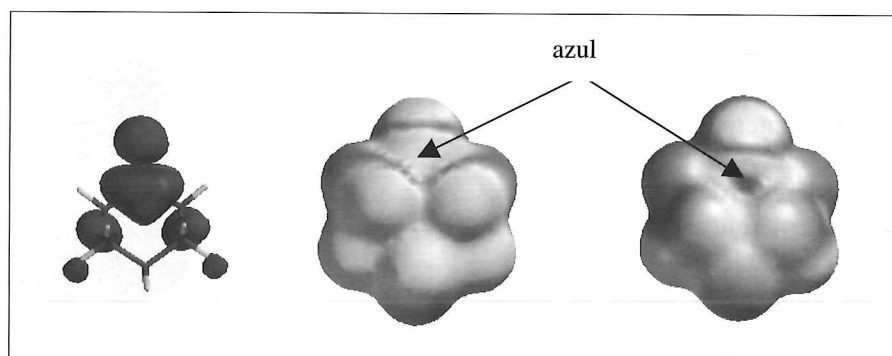


Figura 10. Estereoquímica de la adición nucleófila a la ciclohexanona. De izquierda a derecha, orbital LUMO de la ciclohexanona, mapa LUMO por la cara ecuatorial, y mapa LUMO por la cara axial.

2. Revisiones sobre los métodos de cálculo: (a) Burkert U., Allinger, N.L., *Molecular Mechanics*, ACS Monograph 177, American Chemical Society, Washington D.C., 1982; (b) Stewart, J.J.P., 1990, *J. Computer-Aided Molecular Design*, **4**, 1-105; (c) Stewart, J.P., 1989, *J. Comput. Chem.* **10**, 209-220 (c) Hehre, W.J., Yu, J., Klunzinger, P.E., Lou, L., *A Brief Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*, Wavefunctions, Irvine, Ca., 1998.
3. (a) Hückel Z., 1931, *Zeitschrift für Physik*, **44**, 445-472; (b) Hoffmann, R., 1963, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397-1412; (c) Dewar, M.J.S., Thiel, W.J. 1977, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4899-4907.
4. Allinger, N.L., Yuh, Y.H., Lii, J-H., 1989, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8522.
5. Weiner, P.K., Kollman, P.A., 1981, *J. Comput. Chem.*, **2**, 287.
6. Karplus, M., 1983, *J. Comput. Chem.*, **4**, 187.
7. Murray, J.S., Sen, K., *Molecular Electrostatic Potentials. Concepts and Applications*, Theoretical and Computational Chemistry. Vol. 3. Elsevier, Amsterdam, 1996.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado con la ayuda del proyecto 08.1/0046.3/98 de la Comunidad de Madrid, cuya colaboración agradecemos.

Lorna Bailey y Elena Soriano  
Depto. de Química Orgánica y Biología

## TALLER Y LABORATORIO

### La ley de las proporciones definidas de Proust

#### UN LARGO PERO NECESARIO PRÓLOGO

Una de las contribuciones decisivas para el desarrollo de la Química moderna fue la *ley de las proporciones definidas* establecida por Joseph Louis Proust en los primeros años del siglo XIX: "las proporciones en peso en las que los elementos entran en cualquier com-

puesto dado son invariables". A casi doscientos años de la serie meticulosa de experimentos llevados a cabo por Proust para establecer esta ley básica puede resultar difícil captar su importancia en aquellos momentos, pues sirvió para ayudar al establecimiento de la teoría atómica de John Dalton. Nada mejor que un breve viaje histórico para situar el problema.

Las primeras ideas atomísticas de Demócrito de Abdera (460-370 a.C.) así como las bellas concepciones de Platón (428-347 a.C.) y de Aristóteles (384-322 a.C.) sobre las substan-

cias (las formas geométricas y el aire, el agua, el fuego y la tierra) y sus cualidades surgen en la Grecia clásica. Los trabajos sobre los metales, tanto en su vertiente artística como guerrera, una vez acoplados con estas nociones originan el nacimiento de la Alquimia, que de Grecia pasa al Medio Oriente y luego a toda Europa (se sabe de prácticas alquímicas contemporáneas en la India y China, pero la conexión histórica no es clara). Los objetivos aparentes de esta nueva disciplina no resultaron ajenos al espíritu humano: la transmutación de los

elementos (la fiebre del oro,...) y la transmutación del adepto (el poder, la iluminación,...). Estas actividades alquímicas durarían hasta los siglos XVII y XVIII (y puede que alguno más), en los cuáles se cuestionaron sus fundamentos, seguramente porque los objetivos pretendidos resultaron ser bastante esquivos. Las figuras de Francis Bacon (1561-1626) y de René Descartes (1596-1650) son tradicionalmente consideradas como la punta de lanza de un movimiento revolucionario que afectó a todas las ciencias. No obstante, el legado alquímico distaba de ser desdeñable: alambiques, retortas, crisoles, viales, balanzas y un buen número de otros aparatos, así como una respetable cantidad de conocimientos sobre sustancias químicas (aceite de vitriolo  $-H_2SO_4-$ , agua fuerte  $-HNO_3-$ ,...), sus síntesis y propiedades metalúrgicas, médicas,..., estaban a disposición de la siguiente generación de filósofos naturales.

Las creencias de los “químicos” en estos tiempos de transición estaban basadas en una experimentación no muy cuidadosa y eran ciertamente muy variopintas. Así, por ejemplo, el problema de la identidad química entre dos sustancias no tenía una respuesta definida. También unos pensaban que el aire no sufría cambios químicos y otros que existía una materia primordial de la que se componían todas las sustancias. El carácter forzosamente cualitativo de esta química la hizo incapaz de aprehender el concepto de gas en toda su dimensión y, así, no pudiendo aislarse térmicamente ningún gas, propició la aparición de la famosa teoría del *flogisto* concebida por Johann Becher (1635-1682) y Georg Stahl (1660-1734). Fue el *flogisto* a la química de la combustión lo que más tarde fue el *calórico* a las transferencias de calor y el *éter* a la propagación de las ondas luminosas: un fluido misterioso e inasequible a la experimentación. Completamente en línea con las nociones alquímicas, el *flogisto* era el principio inflamable de los cuerpos com-



Joseph Louis Proust.

bustibles, de tal suerte que un cuerpo calcinado cedía *flogisto* al aire, explicándose de esta guisa la pérdida de peso en la combustión de las sustancias orgánicas. Ahora bien, se sabía que los metales ganaban peso una vez calcinados, así pues el *flogisto* debería ser susceptible de poseer un peso negativo, la *levedad*,....

Éste fue el principio del fin de la Alquimia como paradigma dominante. Los ataques a los que fue sometida durante la conocida como “edad de la razón” durante el siglo XVIII fueron definitivos. Es en este período cuando se realiza un estudio más detenido de los gases, la “química neumática”. Intervienen aquí tanto partidarios como no partidarios del *flogisto* (Joseph Black (1728-1799), Henry Cavendish (1731-1810), Joseph Priestley (1733-1804), Carl Scheele (1742-1786)) y son aislados un gran número de gases, entre ellos el nitrógeno, el oxígeno y el hidrógeno. Consecuentemente, los conceptos del aire y del agua como elementos primordiales van a ceder paso al concepto de gas como un estado de la materia.

El creciente desasosigo de los estudiosos de la materia con respecto a los últimos coletazos de la Alquimia encontró una salida en las geniales contribuciones de Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794). En

una serie de experimentos (1776-1777) sobre la combustión, e incluso sobre la respiración de los animales y de los seres humanos, Lavoisier ganó una considerable comprensión sobre el papel del oxígeno en la combustión así como en la composición del aire, del agua, de los ácidos... Todo ello le llevó a demostrar fehacientemente en su memoria de 1783 “Reflections on Phlogiston” el absurdo de esta teoría y a sentar las bases de la Química moderna. Estas nuevas ideas encontraron una oposición frontal en el “establishment flogistonista” del momento, pero fueron capaces de ganar inteligentes seguidores como el ya mencionado Joseph Black, que abandonó sus antiguas concepciones, o como Antoine Francois de Fourcroy (1755-1809), Louis Bernard Guyton de Morveau (1737-1816) y Claude Louis Berthollet (1748-1822). Los últimos tres personajes emprendieron junto al maestro, Lavoisier, un primer intento de nomenclatura química (1787). Es de estos esfuerzos unificadores de donde provienen nuestras terminaciones -ato, -ito, -uro, -ico, etc. En 1789 Lavoisier publicó su “Traité élémentaire de chimie”, texto en el que toda una nueva generación de químicos europeos pudo beber una espectacular síntesis de hechos e interpretaciones que la condujo a aceptar y expandir esta nueva visión de la Química.

Un contrapunto a las contribuciones de Lavoisier es su doctrina, vertida en este texto, del *calórico*: un fluido imponderable que al incorporarse a otros cuerpos, al calentarlos, causaría su dilatación. No estaban aún los tiempos maduros para una teoría de las transferencias caloríficas y, así, el determinado destructor de un fluido misterioso se vió obligado a crear otro. Lavoisier, otra víctima de la Revolución Francesa, murió en la guillotina el 8 de mayo de 1794 como resultado, al parecer, de una serie de maquinaciones urdidas por el fracasado y resentido “científico” Jean Paul Marat (1743-1793), el cuál mantenía que en sus

experiencias el elemento fuego era observable, por lo cuál fue duramente criticado por Lavoisier. Una infame venganza sobre éste que, con la colaboración de significativos silencios por parte de sus amigos y alguna que otra poco juiciosa (si bien justa) actitud reivindicativa de su esposa Marie-Anne Pierrette en los tribunales, puso un triste fin a una vida, según consta, ejemplar.

### CENTRANDO EL PROBLEMA

Una de las ideas que prevalecían por entonces en cuanto a las combinaciones químicas era la de la *afinidad*, concepto ya “anticipado” por San Alberto Magno en el siglo XIII para explicar las fuerzas que mantenían unidos a distintos cuerpos en la formación de otros más complejos. La tendencia aceptada era que las sustancias podían ser ordenadas de acuerdo con su *afinidad* por una sustancia patrón, de tal modo que las de mayor *afinidad* desplazarían a todas aquellas con menor *afinidad* de los compuestos en los que estuvieran presentes. Uno de los abanderados de esta noción era Jeremias Benjamin Richter (1762-1807), un partidario del *flogisto* que dedicó muchos esfuerzos a encontrar relaciones matemáticas en los fenómenos químicos y sentó las bases de la futura estequiometría. De sus estudios de las reacciones de neutralización ácido-base (1792-1802) Richter estableció los principios de la *ley de las proporciones recíprocas o equivalentes*, que tal y como la enunciamos hoy dice: “*Cuando se combinan los elementos lo hacen siempre según sus equivalentes o según sus múltiplos enteros*”. Berthollet completa las nociones sobre las *afinidades* cuando en 1799 mantiene que en la competencia de dos sustancias por una tercera deben tenerse en cuenta, no sólo la relación entre las *afinidades*, sino también las cantidades de las sustancias reaccionantes. El lector puede aquí identificar sin duda el preludio de la conocida *ley de acción de masas*, la



Berthollet y Lavoisier.

cuál no fue formulada completamente hasta más de setenta años después. ¿Porqué el olvido de esta profunda observación de Berthollet por parte de sus contemporáneos?

Berthollet, siguiendo su línea de razonamiento apoyado en sus propias experiencias y en las de otros colegas (todas ellas como siempre en esa época muy lejos de ser tan finas como hoy demandaríamos), postuló que la composición de un compuesto podía variar dentro de unos límites muy amplios. Para ilustrar sus ideas tomemos un ejemplo. Supongamos que calentamos una pieza de metal en contacto con el aire. Sobre la superficie del metal aparecen una serie de colores iridiscentes de distintas y progresivas tonalidades. La idea de Berthollet era que estas tonalidades eran la manifestación de la gran serie posible de óxidos de este metal, la cuál tenía dos límites de saturación: la oxidación *al máximo* y la oxidación *al mínimo*.

En ese mismo año de 1799, Joseph Louis Proust (1754-1826) demostró que el carbonato de cobre preparado en el laboratorio era idéntico en su composición al que se encontraba en la naturaleza, lo cuál le colocaba en una posición indiscutible para rebatir las tesis del muy respetado e influyente Berthollet. Empiezan aquí ocho años de dura, aunque cor-

tés, controversia en la que ninguno de sus protagonistas cedió ni un solo ápice de sus posiciones. Proust publicó una numerosa serie de artículos en el *Journal de Physique, de Chimie et d'Histoire Naturelle* entre los años 1802 y 1806 y en ellos se aplicó a demoler las ideas de Berthollet. Esta investigación de Proust se realizó en España durante el reinado de Carlos IV y antes de entrar en la presentación de uno de sus artículos centrales conviene hacer un alto para mencionar algunos detalles de la vida de este hombre de ciencia.

### UN INTERMEDIO, SOBRE LA VIDA DE PROUST

Hijo de un farmacéutico de Angiers, Proust se educó en París en donde se desempeñó como encargado de la farmacia de un hospital. Se trasladó a España durante el reinado de Carlos IV y ejerció como Catedrático de Química primero en Vergara (1778-1780) y luego en el Colegio de Artillería de Segovia (1785-1798). En 1799 vino a Madrid para dirigir el nuevo laboratorio de la Real Escuela de Química situado en la antigua calle del Turco. Estuvo en España hasta 1806, año en el que tomó licencia para volver a Francia, de donde ya no regresaría como consecuencia de la invasión napoleónica de España. Su impresionante laboratorio, magníficamente dotado para la época y en el que había realizado su brillante trabajo, fue destruido en 1808. Su estancia en Francia comenzó con un acusado estado de pobreza, agravado por su no aceptación de la oferta de Napoleón para ser supervisor de la fabricación del azúcar de uva, una sustancia que el mismo Proust había descubierto. Durante el reinado de Louis XVIII las tribulaciones y penurias de Proust finalizaron al concedérsele una pensión vitalicia acompañada del nombramiento como miembro de la Academia Francesa. Las contribuciones de Proust a la Química son más que

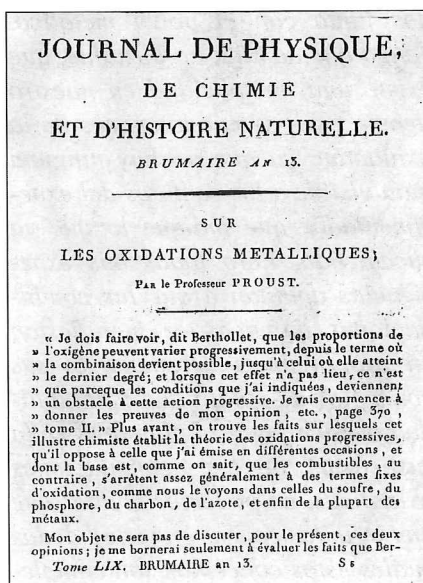


notables en muy diversas áreas: métodos de fabricación de pólvora, análisis de preparados farmacéuticos contra la fiebre amarilla, fabricación de jabón y del azúcar de uva,..., y, naturalmente, su definitiva ley de las proporciones definidas.

### “SUR LES OXIDATIONS METALLIQUES” (1804)

De entre todos los artículos publicados por Proust destacan los seis de 1804 y, entre ellos, éste es posiblemente el que contiene la respuesta más contundente a las imprecisas observaciones de Berthollet y sus partidarios. Llamen poderosamente la atención la ausencia de figuras con dispositivos experimentales que ilustren la discusión así como de formulación alguna, el camino hacia los símbolos químicos y los pesos atómicos estaba aún por recorrer. La nomenclatura de los compuestos es “a la antigua”, lo que dificulta un poco su seguimiento hoy. El lector puede encontrar las equivalencias actuales de los reactivos “antiguos” citados aquí al final de este relato. El artículo consta de un poco más de 40 páginas llenas de prolijas argumentaciones basadas en lo que hoy consideraríamos rudimentarios análisis químicos guiados por una poderosa intuición, sentido común y mucha fortuna, la suerte del vencedor. Las operaciones básicas eran destilaciones, disoluciones, calentamientos, lavados, desecados, decantaciones,... y, naturalmente, las pesadas en balanzas. Las operaciones de desecación resultaron muy importantes en la identificación de hidratos que otros habían tomado previamente como óxidos. Sus resultados están dados en porcentajes: así un óxido al 28% significa que 28 partes sobre 100 son de oxígeno.

El postulado básico de Proust “no hay que elaborar teorías contrarias a los hechos” es el eje sobre el que gira el trabajo. El tono general es de respeto hacia Berthollet, no exento a veces de cierta ironía divertida. Al



objeto de presentar el contenido de este artículo, el narrador de esta historia va a tomarse la licencia de construir el siguiente diálogo, por supuesto completamente ficticio, entre ambos oponentes:

.....

**B:** Mi querido amigo Proust, no entiendo su oposición a mi teoría de las oxidaciones progresivas. Fíjese que cuando éstas no pueden llegar hasta el último grado, como en el mercurio, esto se debe a las fuerzas de cohesión que aparecen en el estado líquido, ya que al agitarlo en el aire o en el agua obtenemos un polvo negro que son los óxidos de primer grado que ...

**P:** Mi muy estimado Berthollet, es un hecho que nadie ha analizado cuidadosamente la naturaleza de ese polvo negro. Yo sí lo he “hecho” y, por tanto, tengo muchos motivos para creer que se trata de...

**B:** Un momento, no voy a recordarle a usted que las uniones metal-oxígeno son un “hecho”, como lo prueba mi observación sobre las volatilidades relativas. Cuanto más volátil es un metal tanto más favorable es su combinación con el oxígeno, en proporciones que producen la mayor condensación metal-oxígeno. Considere, por ejemplo, el caso del mercurio que alcanza su máxima oxidación al disolverse en el

aire. Usted sabe que el óxido de mercurio es menos volátil que el mismo metal. Lo mismo podemos decir del zinc y, de acuerdo con los experimentos de nuestro conocido común Baumé, del antimonio y del arsénico.

**P:** Nada tengo que objetar a las uniones metal-oxígeno, pero tengo que contradecirle en otros puntos. Primero, ¿cómo explica que los metales y otras sustancias como el azufre detengan su oxidación en términos fijos? En segundo lugar, he comprobado que los óxidos de antimonio y de arsénico no son menos volátiles que sus metales bajo la acción del calor. Además, el arsénico es mucho más soluble y consecuentemente...

**B:** ¿Pero no se da cuenta de que la condensación del oxígeno en el metal limita las proporciones y que las acciones posteriores de este gas se ven impedidas por este obstáculo?

**P:** He de reconocer que esa es una conjetura ingeniosa, pero no definitiva. Concretamente ¿cómo se evalúa ese grado de condensación? ¿cuáles son las causas que favorecen la oxidación? Puedo mencionarle ahora mismo una larga serie de metales no volátiles, como el estaño, el plomo, el antimonio..., que llegan al máximo de su oxidación mucho más rápidamente que el arsénico, el cuál es muy volátil. Así, si la condensación oxígeno-metal es un impedimento para el caso del arsénico, ¿porqué no lo es para los otros casos menos favorables según su punto de vista?

**B:** Tengo que responderle con otra pregunta: ¿qué otra explicación hay para los diferentes colores y propiedades de los conocidos óxidos del plomo que van pasando por las tonalidades gris-amarilla-roja? Lo mismo puedo preguntarle del estaño y de otros muchos metales.

**P:** Permítame decirle que desde Rey hasta Lavoisier, nuestro respetado maestro, nadie ha establecido algo concreto y reproducible sobre los colores y propiedades de estos óxidos que menciona. Yo, sin embargo, he realizado una larga serie

de experimentos, me atrevo a decir que muy meticulosos, sobre el plomo y el estaño oxidados por combustión. Voy a decirle cómo he procedido y lo que he encontrado en el caso del estaño.

Verá, dividí finamente el óxido de estaño en granalla y lo lavé con agua. Así pude retirar una muy pequeña cantidad de óxido. Puse de nuevo la granalla en un crisol y calenté de nuevo, obteniendo muy poco óxido adicional. El óxido obtenido, de un color tirando a ocre, lo sometí a doce calcinaciones y el color existente debe atribuirse a la presencia de hierro, cobre u otros minerales que los estaños del comercio contienen. Esto pude verificarlo lavando bien el óxido e identificando con nuestro reactivo habitual, el ácido de la sal marina, hierro en la disolución. Todos estos experimentos y otros que puede ver reflejados en mi Memoria correspondiente, en los que utilicé los mismos reactivos que su hijo en prácticas similares, conducen inequívocamente a la conclusión de que la "máxima oxidación" se alcanza en el bien conocido valor del 28%. Lamentablemente para sus ideas, no hay ninguna evidencia de oxidación ascendente hasta ese valor.

Item más, como le he dicho no me he privado de analizar en detalle los óxidos de plomo, tan valorados por usted para su teoría de los colores y también lo he hecho con los de bismuto, para una mayor seguridad. Todos los óxidos obtenidos, independientemente de las condiciones de preparación y separación, han resultado ser siempre los mismos. Vea, vea aquí mis resultados...

**B:** Esto que dice no deja de ser interesante, pero comprenderá que no me fie de sus aseveraciones. Debo hacer mis comprobaciones de todo ello en detalle...¿Y cuál es su, digamos, interpretación de los colores pues?

**P:** Naturalmente, entiendo sus reticencias y ya que me lo pide le diré que la gradación de los colores responde obviamente a la mezcla en diferentes proporciones de los óxi-

dos junto con el polvo metálico. Tengo que admitir, no obstante, que existe una incapacidad en nuestro tiempo para seguir los pasos de la oxidación, ya que no hay ninguna guía visible a los sentidos del experimentador que indique lo que va sucediendo. Pero todas mis experiencias apuntan a que las combinaciones químicas se manifiestan en proporciones definidas. Si sus conceptos de volatilidad y solubilidad pueden jugar algún papel en la suspensión de las acumulaciones oxidativas, no podemos olvidar que hay infinitas causas en virtud de las cuáles estos conceptos son completamente innecesarios.

Además, ¿tiene usted alguna razón para explicar porqué el oxígeno debería comportarse diferentemente frente a los metales que frente al azufre, al fósforo o al carbono con los que da combinaciones fijas? Me bastaría con que me diera una explicación convincente de porqué en el arsénico, después de comenzar una oxidación, sólo se encuentran arsénico oxidado al 33 % y arsénico al 0%.

**B:** Ya le dije que tendría que verificar sus resultados. Además observo que no hace mención alguna del caso del hierro, metal que expuesto a la lenta acción de una atmósfera húmeda da indudablemente las claves para convencer a cualquiera de la viabilidad de mi teoría de las oxidaciones progresivas. No entiendo esta omisión ya que yo mismo he comprobado como el óxido rojo de hierro pierde una parte de su oxígeno al calentarlo y se aproxima así a la variedad del óxido negro.

**P:** ¡Qué descuidado soy! Perdóneme, olvidé mencionarle que también he analizado prolijamente este interesante caso que menciona ahora. El mineral de hierro pulverizado lo he tratado con ácido de sal marina y álcalis por una lado, y con ácido de sal marina e hidrógeno sulfurado por otro, todo ello en frascos bien cerrados. Estos minerales de hierro los he tomado de diferentes minas europeas y americanas. Sólo he obtenido dos tipos de óxidos des-

pués de las depuraciones pertinentes: el rojo y el negro. En algún momento aparecía una especie de tonalidad verdosa, que no era más que óxido negro hidratado, como comprobé dejando esta especie en agua y extrayendo el precipitado.

Siguiendo con mis experiencias he comprobado que las pérdidas de oxígeno que amablemente me menciona sólo se producen en crisoles que al calentarse admiten ácido carbónico u otros agentes, los cuáles al filtrarse dentro producen la reducción del metal. Ahora bien, si se utilizan retortas de vidrio bien cerradas estas pérdidas no se detectan. Mis resultados muestran cómo los óxidos rojos aquí calentados pierden humedad, conservan su color y no emiten ningún gas.

También es interesante la comprobación adicional de que los óxidos de plomo o de bismuto funden sin cambiar de estado, lo que implica...

**B:** Está usted verdaderamente decidido a abrumarme con su "gran" experiencia en estos asuntos. Debo volver a insistirle sobre algunos hechos olvidados como son las cuatro o cinco oxidaciones del antimonio que ha anunciado Thénard, cuidadoso químico donde los haya mi escéptico amigo.

**P:** Estos imperdonables descuidos expositivos van a costarme caros algún día, pero convendrá conmigo en que la inmensidad del problema impide presentar todos sus aspectos de una sola vez. Por supuesto que también he analizado ese caso y como verá en mi Memoria todo puede explicarse con únicamente dos oxidaciones...

**B:** ¡Vaya por Dios! Tiene usted una respuesta para todo mi querido Proust, de tal suerte que no sólo cuestiona mis ideas sino los trabajos de muy competentes colegas. Seguro que todavía le quedan más flechas en su aljaba para intranquilizarnos, ¿me equivoco?

**P:** A riesgo de importunarle tengo que advertirle que he observado en la Memoria de su hijo sobre esa teoría tan cara a ustedes una serie de pruebas que no sólo no respal-

dan sus ideas sino que las atacan frontalmente...

**B:** ¡Qué horror! Este hombre es un visionario poseído, ¡y que las normas de cortesía me impidan levantarme e irme rápidamente para no seguir escuchando esta inmisericorde verborrea! Paciencia Claude, paciencia. Ya puede dar gracias de que yo no sea como aquél despreciable Marat.)

Claro, claro...Mire, voy a explicarle otro ejemplo favorable a nuestras tesis como es el caso de la disolución de mercurio en ácido nítrico. En esta disolución cabe esperar que el mercurio aparezca en un buen número de grados de oxidación. Estos nitratos sometidos a la acción de la sal marina dan dos especies de muriatos diferentes o su mezcla. El hecho de que no aparezca una tercera o cuarta forma se debe a que el mercurio es capaz de asumir dos estados en el momento en el que se van a separar las dos sales...

**P:** ¡Maravilloso! ¡Qué inteligentes son estos óxidos para conducirse de esta manera! Claro que en realidad no sé de qué me asombro, ya que esa rara cualidad no sólo les pertenece a ellos sino también a los sulfatos de hierro, a los prusiatos alcalinos, y a un sinnúmero de otras substancias...interesante sin duda, en verdad,...

**B:** Pero hombre, ¿no se da cuenta de que esto se debe a la insolubilidad del mercurio...?

**P:** Por mucho que usted se empeñe en esa idea de la insolubilidad tengo que indicarle que sublimando mercurio, evitando así tratar con una disolución y sus posibles efectos, tampoco se obtienen estados de oxidación intermedios. Es como si la naturaleza poseyera un sentido del equilibrio en las combinaciones químicas, una suerte de ese vago concepto que usted conoce "tan bien", el "pondus naturae", pero que yo puedo expresar cuantitativamente mejor.

**B:** ¡Puah! Éste ha leído en mi libro la idea de los "equivalentes" de Richter y lo está parafraseando.)

**P:** Créame que siento profundamente decirle que todas las conclu-

siones que usted y su hijo extraen del estudio de los derivados del estaño, óxidos y muriatos, son erróneas. Incluso su hijo me adjudica el error de confundir un óxido con un metal. No quisiera enseñarme con su aplicado vástago, pero por su propio bien tengo que reprocharle su falta de rigor analítico en la elucidación de sus pretendidas "cuatro oxidaciones del estaño". Las evaluaciones que presenta no pasan de ser relativas, cuando únicamente sobre bases cuantitativas podría sostener sus ideas. Todos mis experimentos llevan a la conclusión de que sólo aparecen dos óxidos, al 15% y al 28%, y que todo lo demás son las mezclas en cualquier proporción de ambas especies, lo que da origen a toda la gama de colores entre el amarillo y el marrón básicos correspondientes a aquéllas....

**B:** ¡Intolerable! ¡Qué atrevimiento! Esto es ya más de lo que puedo soportar...)

.....

### UNA RÁPIDA ESCAPADA AL FUTURO

Conviene en este punto hacer una breve reflexión sobre la naturaleza de los óxidos con los que Proust acorraló a Berthollet. Bastará con considerar los casos del estaño y del arsénico para ilustrar el asunto. Hoy sabemos que las especies oxidadas más estables de estos elementos son las siguientes: SnO y SnO<sub>2</sub> para el estaño, y As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> y As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para el arsénico. El contenido porcentual en oxígeno de estos compuestos es muy fácil de obtener hoy, resultando aproximadamente ser de un 12% en el SnO, de un 21% en el SnO<sub>2</sub>, de un 24% en el As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> y, finalmente, de un 35% en el As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Procedamos ahora de un modo ligeramente ingenuo. Por lo que respecta al estaño, las determinaciones cuantitativas de Proust (15% y 28%) no son correctas, pero habida cuenta de sus limitaciones son real-

mente impresionantes. Por otra parte, los resultados de Proust para el arsénico (0% y 33%, es decir sólo una especie oxidada) parecen, a primera vista, ser menos llamativos. Sin embargo, hay que tener presente que únicamente el As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> puede obtenerse por combustión en el aire, mientras que el As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> debe prepararse haciendo actuar ácido nítrico sobre el arsénico para posteriormente deshidratar los hidratos del ácido arsénico así obtenido. Además, este último óxido pierde oxígeno muy fácilmente por calentamiento y ¡se transforma en As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>! Así, parecería evidente que Proust sólo pudo enfrentarse al As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> en sus experimentos y, de nuevo, su determinación no deja de ser asombrosa.

Ahora bien, ¿estaba Proust tratando realmente con estos óxidos perfectamente aislados unos de otros y de otras impurezas? Cuando uno piensa que en sus análisis tanto Proust como Berthollet partían de cientos de kilos de óxidos y que la precisión de las medidas en su tiempo era ciertamente pequeña, se ve obligado a concluir que ambos contendientes siempre trabajaban con mezclas de óxidos, siendo natural que nunca llegaran a entenderse. A pesar de estas deficiencias resulta palmario que los ensayos de Proust eran posiblemente los más finos de su tiempo....

### LOS VARIOS EPILOGOS DE ESTA HISTORIA

Aunque ninguno de los actores de esta historia, Proust y Berthollet, reconoció que podría encontrarse en un error, debido a las limitaciones experimentales imperantes, fue Proust quien acabó demostrando que no es tan importante tener (toda la) razón como estar en lo cierto. Sus conclusiones las confirmaron experimentos más finos llevados a cabo por sus seguidores años después como hoy sabemos. Si bien la posible idea directora del trabajo de Proust (el "pondus naturae") pertenece a la generación de químicos



previa y tiene un cierto regustillo alquimista, no es menos cierto que sólo le corresponde a Proust el mérito del descubrimiento de la ley que lleva su nombre. Su determinación, su orgulloso y fecundo individualismo y su tremenda capacidad para filtrar la esencia de fenómenos tan complejos le llevaron a enfrentarse a las ideas que prevalecían en su entorno y a orientarse en la dirección correcta.

La importancia de la ley de Proust fue vital para el asentamiento de la teoría atómica de John Dalton (1766-1844). Éste último encontró unos años después de 1799, hacia 1803, su ley de las proporciones múltiples en la que estableció que "si dos elementos forman más de un compuesto, entonces una cantidad constante en peso de uno de ellos se une con cantidades variables del otro, encontrándose las últimas en una razón de pequeños números enteros". Aunque esta ley estaba contenida en los resultados de Proust, éste no la identificó, en parte por su manera de dar resultados, casi siempre como porcentajes, pero, sobre todo, porque carecía del esquema teórico apropiado para interpretar en toda su profundidad sus propios resultados. Los trabajadores de la Ciencia nunca deberíamos olvidar la observación de Einstein "siempre es la teoría (por burda que sea) la que decide lo que debe ser observado".

Tanto Proust como Dalton fueron muy afortunados por el hecho de que entonces no se identificaran y estudiaran los denominados bertóolidos, compuestos que surgen como resultado del intercambio dentro de una red cristalina de iones con tamaños y valencias similares. En estos compuestos las variaciones en su composición son pues naturales y no cabe duda de que la incipiente teoría atómica se habría visto muy comprometida por este posible hallazgo.

Al éxito de Proust frente a Berthollet puede atribuírsele, en parte, el abandono por sus contemporáneos de las profundas observaciones de

Berthollet sobre la influencia de las masas activas (actividades diríamos hoy) sobre la distribución de los productos de una reacción química. No obstante, las ideas de Berthollet sobre el equilibrio químico fueron rescatadas del olvido bastantes años más tarde (1832) por Jacques Thénard y Joseph-Louis Gay-Lussac, los cuáles las hicieron compatibles con la ley de Proust. Posteriormente, todos estos esfuerzos sirvieron para allanar el camino hacia la ley de acción de masas (desarrollada entre los años 1867 y 1879 y, cómo no, de controvertida paternidad) y así iluminar los inicios de la Química-Física como disciplina independiente (1887).

Nomenclatura antigua y su equivalencia moderna:

Hidrógeno sulfurado	= H <sub>2</sub> S
Ácido carbónico	= CO <sub>2</sub>
Ácido muriático	= HCl

## BIBLIOGRAFÍA

- J. L. Proust, J. Physique, de chemie et d'histoire naturelle, 59, 321-343 (1804).
- F. A. Cotton y G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada (Limusa, México, 1974).
- R. Gago y S. Mauskopf, Dynamis, I, 311-319 (1981)
- A. J. Ihde, The development of modern chemistry (Dover, New York, 1984).
- R. Gago, Cultivo y enseñanza de la Química en la España de principios del siglo XIX, en J.M. Sánchez-Ron (Ed.), Ciencia y sociedad en España: de la Ilustración a la guerra civil, pp. 129-142 (CSIC, Madrid, 1988).
- J. Read, From alchemy to chemistry (Dover, New York, 1995).
- I. Stengers, La afinidad ambigua: el sueño newtoniano de la Química del siglo XVIII, en M. Serres (Ed.), Historia de las Ciencias, pp. 337-361 (Cátedra, Madrid, 1998).
- W. H. Brock, Historia de la Química (Alianza, Madrid, 1998).

Luis M. Sesé Sánchez  
Depto. de Ciencias y Técnicas  
Fisicoquímicas

## h/e: Planck, Einstein, Millikan,...

### INTRODUCCIÓN

Ya se ha dicho en el apartado de efemérides que se cumple un siglo de la irrupción en la Ciencia de la constante  $h$  de Planck. A partir de las medidas experimentales de que se disponía en la época, el propio MAX PLANCK (1858-1947), utilizando su maravillosa fórmula de la emisión del cuerpo negro, determinó por primera vez el valor de esta constante universal del mundo microscópico. Buscando el máximo de la densidad espectral de energía  $u_\lambda$ :

$$u_\lambda = \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \frac{1}{e^x - 1}$$

$$\text{donde: } x = \frac{hc}{k\lambda T}$$

se llega a la conclusión de que en el máximo de la curva el exponente  $x$  ha de cumplir la siguiente ecuación, cualquiera que sea la temperatura a la que está irradiando el cuerpo negro:

$$e^x = \frac{5}{5-x}$$

Resuelta esta ecuación trascendente, el valor de  $x$  que la verifica es el siguiente:  $x = 4,965$  114.

Esto quiere decir que el producto de la longitud de onda  $\lambda_{max}$ , correspondiente al máximo de la curva, por la temperatura absoluta  $T$  ha de ser:

$$\lambda_{max} T = \frac{h}{k} \times 6,038 \times 10^7 \text{ m K}$$

De las medidas que realizaron Lummer y Pringsheim en 1899 para el cuerpo negro a 2320 K se obtiene el máximo para la siguiente longitud de onda:  $\lambda_{max} = 1,263 \mu\text{m}$ . Por lo tanto, se llega a la siguiente relación entre la constante  $h$  de Planck y la constante  $k$  de Boltzmann: