



Ancient history of the iodometric methods: from Robert Bunsen to Karoly Tham

Title in Spanish: *De la historia antigua de los métodos iodométricos: de Robert Bunsen a Karoly Tham*

Purificación Sáez-Plaza¹, Agustín García Asuero^{1,*}, Julia Martín²

¹Departamento de Química Analítica, Facultad de Farmacia, Universidad de Sevilla, 41012 Sevilla. ²Departamento de Química Analítica, Escuela Politécnica Superior, Universidad de Sevilla, 41011 Sevilla.

ABSTRACT: The most important contribution in the field of iodometry is due to Bunsen, who describes the determination of a wide variety of oxidizing substances by releasing iodine from iodide potassium, and assessing it with sulphurous acid. Bunsen had a predilection for quantitative work and was a genius in the design of applied science, although he does not patent the devices that idea. It gives a decisive impulse to the institutionalization of the German pharmacy in the 19th century, taking an interest in the development of pharmaceutical education. Heinrich Schwarz after studying in Halle and going through Giessen goes to the Pelouze laboratory in Paris, where he becomes familiar with the volumetric methods of analysis, working on his return to Germany in this field. It proposes to replace the sulphurous acid used by Bunsen in the evaluations with iodine by sodium thiosulphate, which represented a great advance. Theophile Pelouze, pharmacist, is essential to understand the connections with Schwarz and also with Bunsen. The work concludes with the determination of sugars proposed by Arthur Barreswill modified by Fehling, and with the determination of the purity of the potassium iodide of the trade.

RESUMEN: La contribución más importante en el ámbito de la iodometría se debe a Bunsen, quien describe la determinación de una amplia variedad de sustancias oxidantes liberando el yodo a partir del ioduro de potasio, y valorándolo con ácido sulfuroso. Bunsen tenía predilección por el trabajo cuantitativo y era un genio en el diseño de la ciencia aplicada aunque no patenta los dispositivos que idea. Da un impulso decisivo a la institucionalización de la farmacia alemana en el siglo XIX, interesándose por el desarrollo de la educación farmacéutica. Heinrich Schwarz tras estudiar en de Halle y pasar por Giessen marcha al laboratorio de Pelouze en París, donde se familiariza con los métodos volumétricos de análisis, trabajando a su regreso a Alemania en este campo. Propone reemplazar el ácido sulfuroso utilizado por Bunsen en las valoraciones con yodo por tiosulfato sódico, lo que supuso un gran avance. Theophile Pelouze, farmacéutico, es fundamental para entender las conexiones con Schwarz y también con Bunsen. El trabajo concluye con la determinación de azúcares propuesta por Arthur Barreswill modificada por Fehling, y con la determinación de la pureza del ioduro de potasio del comercio.

*Corresponding Author: asuero@us.es

Received: July 5, 2018 Accepted: December 14, 2018

An Real Acad Farm Vol. 84, N° 4 (2018), pp. 337-345

Language of Manuscript: Spanish

1. INTRODUCCIÓN

Las iodometrías constituyen un capítulo importante dentro del concierto de los métodos volumétricos de análisis (1, 2). La necesidad de contar con métodos de determinación rápidos operó a favor del desarrollo de la volumetría (3-6). En un trabajo previo (3) se ha abordado con detalle la historia antigua de los métodos iodométricos desde el descubrimiento del color azul que forma el yodo con almidón hasta Robert Bunsen. Este trabajo versa sobre las contribuciones en este campo de Bunsen, que describe el carácter general del método, de Schwarz que introduce el tiosulfato sódico como reactivo para la valoración del yodo, de Häen que propone la valoración iodométrica directa de cobre, de Barreswill y Fehling que ponen a punto la determinación de azúcares, concluyendo con la determinación de la pureza del ioduro de potasio comercial

según Berthet. Se detallan aspectos de la vida y obras (1) de los principales protagonistas de la historia. La figura de Theophile Pelouze es clave para entender las conexiones (Alemania-Francia-Francia) con Schwartz, que se forma en su laboratorio, y Bunsen quien gracias a sus buenos oficios asiste como alumno oyente a las conferencias que se pronuncian en la Escuela Politécnica durante su estancia en París.

2. ROBERT WILHELM EBERHARD BUNSEN Y LOS METODOS IODOMETRICOS

Robert Wilhelm Eberhard Bunsen (1811-1899) (Figuras 1 a 6) publica en los Anales de Liebig su célebre memoria sobre la iodometría (7) (Figura 1), apareciendo al año siguiente (8) un resumen de la misma en francés, realizado por Wurtz (Figura 3).

“La méthode volumétrique, qui fait l’objet de ce travail, peut s’appliquer dans un grand nombre d’analyses, dans lesquelles on cherche à réduire ou à oxyder les substances qui doivent être dosées. Le principe sur lequel elle se fonde consiste à mettre en liberté une quantité d’iode équivalente à la substance que l’on veut déterminer, et à doser cet iode à l’aide d’une solution titrée d’acide sulfureux. L’emploi de l’acide sulfureux, pour le dosage de l’iode, a été proposé, comme on sait, par M. Dupasquier, et la méthode de ce chimiste donne des résultats exacts, à condition que la liqueur sulfureuse soit suffisamment étendue. On sait, en effet, que l’iode et l’acide sulfureux forment, en présence de l’eau, de l’acide iodhydrique et de l’acide sulfurique; et d’un autre côté, l’acide sulfurique l’acide iodhydrique peuvent réagir l’un sur l’autre, autre, de manière à former de l’acide sulfureux, de l’eau et de l’iode. Cette dernière réaction s’effectue d’une manière d’autant plus complète que les liqueurs sont plus concentrées. On conçoit donc aisément qu’en traitant de l’iode par de l’acide sulfureux, cet acide ne puisse s’oxyder complètement que dans le cas où il est suffisamment étendu. De là la nécessité d’employer, dans ce procédé, des liqueurs qui ne renferment qu’environ 0,03 ou 0,04 pour 100 d’acide sulfureux anhydre.

Indépendamment de l’acide sulfureux, la nouvelle méthode exige deux autres liqueurs d’épreuve, savoir : une solution titrée d’iode, et une solution titrée d’iodure de potassium.”

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXVI. Bandes drittes Heft.

Ueber eine volumetrische Methode von sehr allgemeiner Anwendbarkeit;
von R. Bunsen.

Der analytischen Chemie kann mit Recht der Vorwurf gemacht werden, dass sie sich in neuerer Zeit vorzugsweise der Gewichtsanalyse zugewandt und die Ausbildung der volumetrischen Methoden fast ganz vernachlässigt hat. Der Grund davon scheint in dem Umstande zu liegen, dass die meisten der bei dem falsanalytischen Probirverfahren üblichen Methoden wenig geeignet sind, den strengeren Anforderungen wissenschaftlicher Schärfe zu genügen, und dass fast jede dieser Bestimmungen ihre eigenen, oft nichts weniger als einfachen Vorbereitungen erfordert, die sich nur in den wenigen Fällen lohnen können, wo es sich um zahlreiche Wiederholungen einer und derselben Arbeit handelt. Ein erheblicher Gewinn für die Wissenschaft ist daher von der volumetrischen Analyse nur dann zu erwarten, wenn es gelingt, den vielen einzelnen weniger genauen Methoden dieser Art eine einzige von größerer Schärfe zu substituieren,

Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXXVI. Bd. 3. Heft. 18

Figura 1. Trabajo seminal original de Robert Wilhelm Bunsen (1811-1899) sobre la iodometría, publicado en los Liebigs Annalen der Chemie.

GALERIE HERVORRAGENDER ÄRZTE UND NATURFORSCHER.

ROBERT WILHELM BUNSEN.



R. Bunsen
Folige zur Münchner medicinischen Wochenschrift.
Verlag von J. F. LEHMANN in München.

Figura 2. Robert Wilhelm Bunsen (1811-1899). Edición: Munich, J.F. Lehmann. Técnica: impresión fotomecánica (similigravure). <http://www2.biusante.parisdescartes.fr/img/?refphot=CIPB0643>

Bunsen (9) (Figuras 1 y 2) muestra el carácter general del método y describe la determinación de una amplia variedad de sustancias oxidantes liberando el iodo a partir del ioduro potásico, que procede a valorar (10) con una disolución de ácido sulfuroso

“M. Bunsen dose avec ces liqueurs titrées un grand nombre de corps, tels que l’acide sulfureux, l’iode, l’acide sulphydrique, le protochlorure d’étain, le chlore, le brome, un mélange de chlore et d’iode, de chlore et de brome, de chlorites et d’hypochlorites, les chromates, les chlorates, le peroxyde de plomb, de manganèse, de nickel, de cobalt, etc., les acides iodique, vanadique, sélénique, manganique, ferrique, l’ozone, les composés de fer, l’acide arsénieux, etc.

L’iode, l’acide sulfureux, l’acide sulphydrique et le protochlorure d’étain peuvent être dosés directement. Il n’en est pas de même des autres analyses dans lesquelles une opération préalable est indispensable. On décompose d’abord, a la température d’ébullition, par l’acide chlorhydrique concentré, les corps qui cèdent de l’oxygène. Il se forme de l’eau et il se dégage du chlore qui, étant recueilli dans une dissolution d’iodure de potassium, met en liberté une quantité équivalente d’iode. On ajoute alors à la liqueur iodurée un volume connu d’acide sulfureux jusqu’à ce qu’elle se décolore; puis on détermine l’excès d’acide sulfureux par la dissolution titrée d’iode après avoir ajouté de l’empois. On a ainsi l’acide sulfureux qui a été transformé en

ácido sulfúrico por el yodo y la proporción de ácido sulfúrico en exceso. Como se conoce el rapporto de la licuor titrada de yodo a la de ácido sulfúrico, la cantidad de yodo que corresponde al oxígeno cedido permitirá de calcular el dosaje.

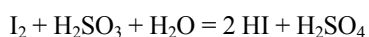
La método de M. Bunsen es llamada a rendir de grandes servicios en los laboratorios, pero ella no nos parece que sea de una aplicación fácil en la industria. Se ha dirigido a esta método de objeciones serias: así, se ha hecho notar que la volatilidad y la fácil oxidación de ácido sulfúrico deben cambiar el título de la licuor normal, que ácido sulfúrico, estando en disolución muy extendida, no puede reducir directamente los cuerpos, y que se es, por consiguiente, obligado de operar esta reducción en destilando estos cuerpos con ácido clorhídrico, y de medir el cloro desahogado. Esto es lo que es inconveniente que un estudio más atento hará desaparecer.”

Szabadváry (11) resalta la importancia de este extenso trabajo de Bunsen, la contribución más importante realizada al desarrollo de la iodometría

“In all the literature of titrimetric analysis this is probably the most valuable and informative paper; a modern chemist would write five or even as many as ten papers to describe this amount of work...”

Todas las sustancias oxidantes se trataban de la misma manera: se añadía ácido clorhídrico a la muestra, y el cloro formado se pasaba a través de una disolución de yoduro de potasio. No se le ocurrió a Bunsen que era posible tratar la muestra directamente con yoduro de potasio, o posiblemente trató de hacerlo en algún caso, sin éxito. Otra aportación interesante en el contexto de la reacción de Dupasquier, es que la reacción ácido sulfuroso-yodo puede revertirse (7) bajo ciertas condiciones

“Wendet man dabei die von Dupasquier vorgeschlagene Methode an, so muss man sich auf das Sorgfältigste vor einem Fehler hüten, der, obwohl er die ganze Methode zur einer trügerischen macht, demungeachtet übersehen worden ist. Bekanntlich theilen sich Jod und schweflige Säure dergestalt in die Elemente des Wassers, dass Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure entstehen (1) $J, OH, SO_2 = HJ, SO_3$. Andererseits zersetzen sich aber wiederum umgekehrt Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure in Jod, schweflige Säure und Wasser (2) $HJ, SO_3 = J, OH, SO_2$, weil der Werth der Grössen, welche ich Verwandtschaftscoefficienten genannt habe, je nach den Umständen ein veränderlicher ist. Die Dupasquier'sche Methode ist daher eine vollkommen illusorische, so lange nicht die Bedingungen erfüllt sind, unter welchen die der Gleichung (2) entsprechende Reaction verschwindet oder verschwindend klein wird”



Aunque la disolución de ácido sulfuroso es muy inestable y difícil de preparar, se usa durante mucho tiempo, a pesar de haberse propuesto una alternativa el mismo año en que Bunsen publica su método, como se verá más adelante.

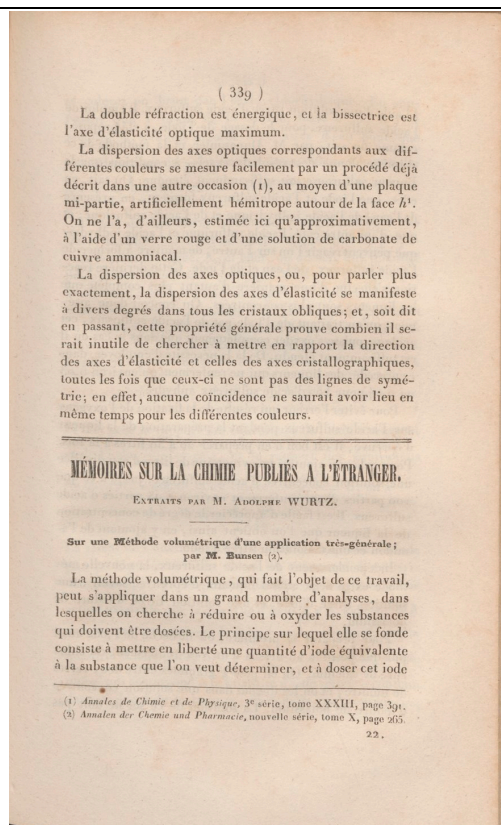


Figura 3. Extracto del trabajo seminal de Robert Wilhelm Bunsen (1811-1899) sobre la iodometría, realizado por Adolphe Würtz, y publicado en los anales de química y física.



Figura 4. Estatua de bronce de Robert Wilhelm Eberhard Bunsen (1811-1899) en Heidelberg. Escultor: Herman Volz (1847-1941), de Karlsruhe.



Figuras 5 y 6. Esculturas de piedra que flanqueaban el monumento a Robert Bunsen, alegorías del dormir y del despertar de la ciencia.

3. ALGUNOS ASPECTOS DE LA OBRA DE BUNSEN

La sentencia “a chemist who is not a physicist, is nothing” (12), constituye el punto de partida de una gran parte del trabajo de Bunsen. Sin ser matemático apreciaba y empleaba con profusión los métodos matemáticos, y esta era una de sus quejas en contra de la química orgánica de entonces. Bunsen pensaba que solo a través del análisis matemático podía llegarse a procedimientos claros y a formulaciones exactas. Tenía predilección por el trabajo cuantitativo hasta el punto que las investigaciones orgánicas no le atraían lo suficiente como para satisfacer su pasión por las medidas exactas, a imagen y semejanza de Richter previamente, y de Lord Kelvin más tarde.

Bunsen, Profesor en Marburgo, Breslau y Heidelberg, fue un genio en el diseño de aparatos y valoraba el aspecto financiero de la ciencia aplicada, pero la idea de patentar tales dispositivos como su mechero, batería o bomba filtrante no se le pasaba por la cabeza, ya que no entraba dentro de sus esquemas mentales que un científico (12) intentara obtener beneficios económicos por sus descubrimientos. El interés de Bunsen se centró por entero en los campos de la inorgánica, analítica, y en lo que se conoce hoy día como química física. Algunos de los instrumentos originales de su laboratorio se conservan en el “Deutsches Museum” de Munich.

En contraste con los procedimientos aprendidos del excelente analista Stromeyer, su profesor en Gotinga, Bunsen usa muestras mucho más pequeñas en los ensayos, siendo capaz de terminar un análisis completo de silicatos en 8-10 días, en vez de en varios meses. En una ocasión comenta (13): “Whoever can do a perfect silicate analysis can do anything in analytical chemistry”. Realizó mejoras notables en el procedimiento de Liebig para la determinación de carbono e hidrógeno por combustión, aunque el honor de publicar estos avances cabe a su discípulo Hermann Kolbe (1818-1894), quien los da a conocer en el “Handwörterbuch der Chemie” del que este último era editor. Entre sus estudiantes llegaron a ser famosos más tarde Carius, Roscoe, Beilstein, Pauli,

Volhard, Baeyer, Bunte, Kolbe, Curtius, Nessler, Friedländer, C. Winkler, Treadwell, etc.

El mechero Bunsen (14), construido en 1855 es todavía conocido y utilizado por todos los químicos. El concepto de premezcla de gas y aire previo a la combustión en orden a conseguir una temperatura elevada y una llama luminosa no pertenece a Bunsen, y su diseño se debe a Peter Desaga, un técnico de la Universidad de Heidelberg. A pesar de esto, el mechero, rápidamente apodado como mechero “Bunsen”, constituyó una herramienta esencial en los estudios fotoquímicos llevados a cabo por Sir Henry Enfield Roscoe (1833-1915) desde 1855 a 1862, e hizo asimismo posible las investigaciones conjuntas realizadas con Gustav Kirchoff (1824-1887), que condujeron a la aparición del análisis espectral.

4. BUNSEN Y LA INSTITUCIONALIZACIÓN DE LA FARMACIA ALEMANA

Robert Bunsen dio un impulso decisivo a la institucionalización de la farmacia alemana (15, 16) en el siglo XIX. A pesar de no tener relación directa con los productos farmacéuticos, Bunsen tomó partido en el desarrollo de la educación farmacéutica en las Universidades de Marburgo y Heidelberg, y su influencia se deja notar incluso hoy día. A mediados del siglo XIX la formación de los farmacéuticos corría a cargo de la Facultad de Medicina. Tras un período de transición esta potestad pasa a la Facultad de Artes. Sin Bunsen la farmacia no estaría representada hoy día en esas dos Universidades. En Heidelberg, todavía la farmacia sigue estrechamente vinculada a la química. Bunsen, en contraste con otros químicos de su tiempo, que aislados en su torre de marfil, entendían la disciplina como pura, estaba interesado en las cuestiones farmacéuticas y en los problemas prácticos. Robert Bunsen fue suficientemente clarividente como para darse cuenta de que un solo científico no podía hacer frente a todas las disciplinas de la química con la profundidad y la calidad requerida, optando por la separación de la farmacia y de la química, como se advierte en su carta al Rector de Marburger, como recoge Schmitz (17) en “Los Institutos Químicos y Farmacéuticos

Alemanes: aparición, y desarrollo en el pasado y en el presente”, citado por Heilmann y Müller-Jahncke (16)

"Es hat sich in der neueren Wissenschaft zwischen den rein theoretischen Gebieten der Chemie [...] und zwischen den die Chemie mit der Medizin und Technik verbindenden Gebieten [...] eine naturgemäße Scheidung vollzogen. [...] Das den vielfachen Zusammenhang der Chemie mit anderen Wissenschaften vermittelnde Gebiet, die pharmaceutische Chemie, hat [...] bei weitem weniger Vertreter gefunden, da es eine völlige Beherrschung des Stoffes voraussetzt und eine vielumfassende Kenntnis anderer Wissenschaften fordert, dabei aber schwieriger zu bebauen ist und der Sache nach nur einzelne specielle, für die herrschende Richtung der Wissenschaft weniger in die Augen fallende Resultate gewähren kann." (Brief an den Marburger Rektor 1865, zit. nach Schmitz 1969, S. 12)."

5. KARL LEONARD HEINRICH SCHWARZ

El mismo año en que Bunsen publica su trabajo seminal sobre las iodometrías, Karl Leonard Heinrich Schwarz (1824-1880), Profesor en Graz y Breslau, discípulo del farmacéutico francés Théophile Jules Pelouze (1807-1867), revisa la reacción descubierta diez años antes por Fordos y Gelis, y propone reemplazar el ácido sulfuroso utilizado por Bunsen en las valoraciones de yodo por tiosulfato sódico, lo que supuso un considerable avance (11, 18), no superado todavía. No obstante, la disolución de ácido sulfuroso se sigue usando durante mucho tiempo a pesar de la dificultad de su preparación e inestabilidad (19).

Heinrich Schwarz nace en 1824 en Eisleben (Prusia) (20), estudia primero, en la Universidad de Halle, 1843, en el laboratorio de Richard Felix Marchand (1813-1850), Editor -junto con Otto Linné Erdman (1804-1819) - del "Journal für praktischen Chemie". Al año siguiente se traslada a la Universidad de Giessen donde se encuentra Liebig, y más tarde investiga sobre los ácidos grasos en Berlín, en el laboratorio de Wilhelm Heinrich Heintz (1817-1880), que había realizado su Tesis Doctoral bajo la dirección de Heinrich Rose, en 1844. Marcha a París en 1848 al laboratorio de Pelouze para continuar su formación, asistiendo también a las conferencias de Payen y de Dumas. Es allí donde adquiere familiaridad con los métodos volumétricos de análisis (11) y a su regreso a Alemania continúa trabajando en este campo. En 1849 es "Privat Dozent" en química técnica por la Universidad de Breslau, donde publica su libro y desarrolla sus métodos, de los que el uso del tiosulfato sódico es el más importante. Desde 1855 ostenta posiciones destacadas en distintas empresas, embarcándose en la fabricación de vidrio (Inglaterra), de vidrio y cerámica con arcilla refractaria (Zarow), y en la fundación de una gran industria de photogen (Sajonia); el photogen o parafina se obtiene por destilación del carbón y se utiliza como lubricante, o iluminante. Crea una oficina técnica en Wroclaw, a través de la cual entra en contacto con numerosas plantas de carbón industrial. Profesor de la Universidad de Breslau en 1857. Profesor en la Universidad de Graz en 1865, puesto en el que permanece hasta pocos meses antes de su muerte.

6. THÉOPHILE JULES PELOUZE

Théophile Jules Pelouze (Figura 7) trabajó primero como asistente de laboratorio de 1827 a 1829 en la Fère, una farmacia de París, y después en la farmacia del hospital Salpêtrière en París. Conoce por accidente a Gay Lussac, lo que cambia el curso de su vida, al ofrecerle una plaza (21) en su laboratorio privado de "El Arsenal", lo que solo ocurre (22) con Liebig y Leopold von Buch (1774-1883). En el laboratorio de Gay Lussac su amistad queda ligada a Liebig. Asistente de Gay Lussac, Prof. Univ. Lille, Ecole Polytechnique, Director de la Casa de la Moneda, miembro de la Academia de Ciencias en 1837. Determina los pesos atómicos de varios elementos con gran exactitud, y prepara en 1838 la nitrocelulosa, que Christian Friedrich Schönbein (1799-1868) verifica que es altamente explosiva (23), dando comienzo a la era de los explosivos (24). Pelouze es uno de los farmacéuticos franceses que más contribuyó (25) a la evolución de la química orgánica en el siglo XIX.

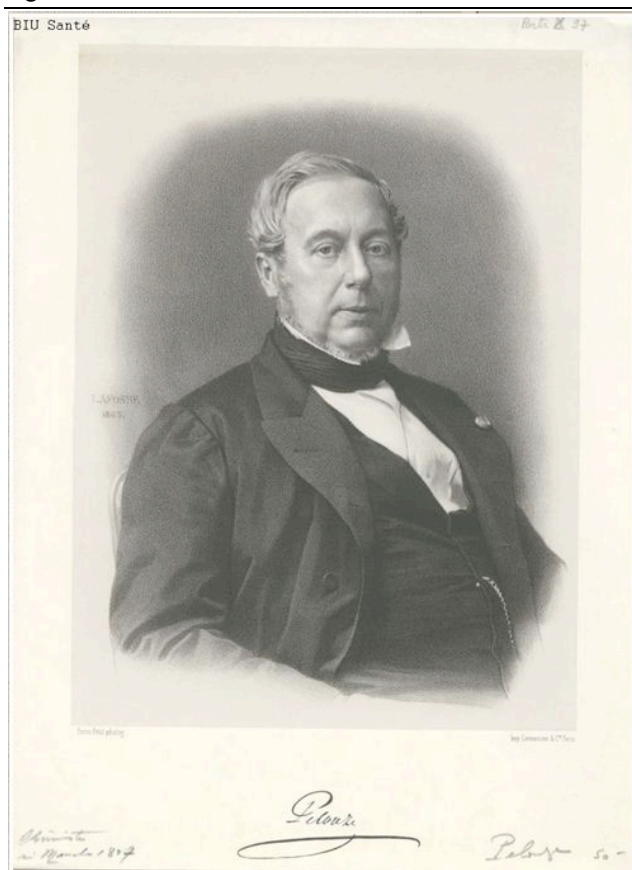


Figura 7. Jules Théophile Pelouze (1807-1867). Photographeur: Lafosse, en 1865. Imp. Photomécanique photogravure. Banquet d'images IU Santé de Pharmacie. Gallica.

http://www.biusante.parisdescartes.fr/histmed/image?impharma_fi010x097

Pelouze, discípulo y heredero de Gay Lussac, le sustituye como era de esperar en el Consejo Administrativo de Saint-Gobain, en 1852, y en el cargo de asesor científico. Miembro de la Academia de Francia, Profesor del Colegio de Francia, publica con Edme Frémy, administrador de Saint Gobin, un

tratado de química analítica que haría historia (varias ediciones hasta 1865). Fremy (1814-1894) comenzó su carrera (26) como asistente de Pelouze en la Escuela Politécnica a quién sucedió como profesor en 1846. Cuando Gay Lussac fallece en 1850 se convierte en profesor del Museo de Historia Natural (antiguo Jardin du Roi), siendo elegido Director del mismo, tras la retirada de Chewreul en 1879. Coautor con Pelouze del Tratado de Química General, 6 volúmenes, París, 1854-57. Muchos químicos se formaron en el laboratorio privado de Pelouze (Rue Guénégaud), entre ellos Claude Bernard y Charles Gerhardt (21). Pelouze, siendo “répétiteur” de Gay Lussac en la Politécnica, conoce a Liebig cuando éste retorna a París en 1828, y entra en contacto con Dumas que había sido “répétiteur” de Thenard. Pelouze realiza una estancia en el laboratorio de Liebig en Giessen en 1836, donde llevan a cabo investigaciones conjuntas.

Ya Pelouze miembro de la Academia de Ciencias (sustituyendo a Deyeux) y Profesor de Química del Colegio de Francia, y gracias a su mediación, Bunsen asiste como libre oyente a las conferencias de la Escuela Politécnica, durante su estancia en París, donde hizo amistad con Jules Victor Renault y Reiset. El médico Renault, más adelante, profesor de la Escuela Politécnica, invita a Marcelin Berthelot a entrar en el laboratorio privado de Pelouze, en la calle Dauphine (27). Pelouze funda el laboratorio en 1846, y llega a convertirse en la escuela de química más importante de Francia, en la que se forman un elevado número de estudiantes. La estancia de Berthelot en el laboratorio de Pelouze marcó profundamente su carrera. El laboratorio disponía de varias salas, las más grandes destinadas a los trabajos colectivos. Acogía a unos 30 jóvenes de las zonas industriales del Norte y del Este de Francia, que abonaban una cuota mensual de 100 a 150 francos.

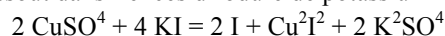
En 1852 Pelouze renuncia a todos sus cargos y se retira de la vida pública, al contrario que “l'êtré suprême” (21), como apodaban los estudiantes a Dumas. No obstante, prosigue las investigaciones que había comenzado en 1846. Trabaja con materiales explosivos tales como el algodón, la pólvora y otros nitrosulfatos. Un estudiante italiano suyo Antonio Sobrero (1812-1888) descubre la nitroglicerina en 1847, y otro estudiante, sueco, Alfred Nobel, es quien eleva el descubrimiento a las más altas cotas, en la forma de explosivos comerciales, incluyendo la dinamita. Pelouze fue una fuente de inspiración para muchos estudiantes. Miembro del Consejo Municipal, trabajó en la transformación de la capital bajo el Segundo Imperio. Su nombre es uno de los 72 inscritos en la Torre Eiffel (junto a los de Ampere, Chaptal, Chevreur, Dumas, Dulong, Gay Lussac, Lavoisier, Morin, Regnaul, Seguin, Thenard, Wurtz, etc). Desde 1864 hasta su muerte vive en el Chateau de Chenonceau, con su esposa Margarita.

7. EUGEN DE HÄEN

La valoración iodométrica directa de cobre es propuesta por de Haen (1854). La sal cúprica es reducida a ioduro cuproso en exceso de ioduro de potasio con la liberación de yodo en cantidad equivalente a la de cobre

reducido. Bajo condiciones apropiadas la reducción es completa y se obtienen resultados exactos. El método es mencionado al año siguiente por Mohr con la modificación (28) sugerida por Schwarz de determinar el yodo libre con tiosulfato de sodio en lugar de con ácido sulfuroso. En la 3ª edición francesa, traducción de la 6ª alemana del tratado de Mohr (29), se expresa

“Si l'on ajoute de l'iodure de potassium dans une dissolution d'un sel de bioxyde de cuivre, il se précipite du protoiodure de cuivre (Cu^2I^2) sous forme d'une poudre d'un blanc sale et il y a de l'iode mis en liberté qui se dissout dans l'excès d'iodure de potassium



C'est sur cette réaction que *de Haen* (Liebig's Annalen, XCI, 237) a basé son procédé de dosage du cuivre. Il faisait usage d'une dissolution d'iode et d'une dissolution d'acide sulfureux que nous remplaçons par la solution d'hyposulfite, bien préférable. La mise en liberté de l'iode tient bien moins à son manque d'affinité pour le cuivre qu'à l'insolubilité du protoiodure de cuivre, d'où il résulte que la moitié de l'iode reste en dehors de la combinaison. Il faut évidemment qu'il n'y ait pas de substances autres capables de précipiter l'iode de l'iodure, telles que oxide de fer, chlore, composés nitreux ; il ne faut pas non plus que les liqueurs soient trop étendues, sans quoi le protoiodure de cuivre qui est un peu soluble se combinerait avec la seconde moitié de l'iode.”

Eugen de Häen (1835-1911), químico alemán, estudia en Heidelberg bajo la supervisión de Bunsen y Kirchoff, y trabaja posteriormente en varias factorías químicas antes de fundar la suya propia en 1861, primero en Linden, después en List, localidades próximas a Hannover, y más tarde en 1902 se desplaza a Seelze, al este de Hannover, por motivos logísticos (ferrocarril y canal). La firma fundada en 1814 en Berlín por el boticario Johann Daniel Riedel (1786-1843) se expande, adquiriendo la compañía de Eugen de Haen en 1923. Centrada en la fabricación de productos químicos emplea a 1800 personas y es conocida desde 1943 como Riedel de Haen AG, antes de convertirse en una compañía subsidiaria de Cassella en 1955, aunque nunca ha dejado de producir en Seelze (30).

8. DETERMINACION DE AZÚCARES: ARTHUR BARRESWILL Y HERMAN VON FEHLING

La reacción de reducción de Cu(II) a Cu(I) se ha utilizado en la determinación de azúcares. El exceso de Cu(II) tras filtrar el precipitado de óxido de cobre(I), se determina de forma apropiada. Becquerel (31) describe la detección de los azúcares una sal de cobre, y algo más tarde Barreswill convierte esto en un método analítico, que a pesar de algunos inconvenientes, recibe la medalla de plata y un premio de 1000 francos de la “Société d'Encouragement” (32)

“Malgré ces restrictions nécessaires, le procédé de M. Barreswil, tel qu'il est, peut rendre déjà des services importants à la science et à l'industrie ; il n'est pas douteux, d'ailleurs, qu'il doive se perfectionner entre les

mains des chimistes qui seront appelés à en faire usage. En conséquence, le conseil d'administration accorde à M. Barreswill une médaille d'argent et une somme de 1,000 fr. prise sur les 3,000 fr. qui avaient été offerts à l'auteur d'un procédé saccharimétrique plus parfait et d'une application plus générale. Il a décidé, en outre, que la question serait maintenue au concours pour 1845, en réduisant à 2000 f. la valeur du prix proposé."

Charles-Louis-Arthur-Barreswill (1817-1870) estudia química en París, teniendo en primer lugar como profesor a Robiquet, farmacéutico y miembro de la Academia de Ciencias desde 1833. A continuación es alumno de Antoine Bussy (1794-1882), que fue director de la Escuela de Farmacia de París. Pero es sobre todo bajo la dirección de Pelouze cuando Barreswill desarrolla todos sus cualidades en el campo de la química, primero como estudiante, llegando más tarde a ocupar la plaza de Jefe del Laboratorio de Pelouze, de la calle Dauphine. Con Ascanio Sobrero, que como hemos visto fue también alumno de Pelouze, publica "Appendice à tous les traités d'analyse chimique". Colabora asimismo con Claude Bernard.

A pesar de su importante obra científica, Barreswill desarrolla funciones modestas, y llega a ser profesor de la "Escuela Superior de Comercio" de París. La segunda etapa de su carrera la dedica a las aplicaciones industriales de la química. En el ámbito analítico su nombre va ligado (32) al del licor cupropotásico

"S'agit-il de trouver la quantité de sucre cristallisable qui existe dans un liquide, à l'exclusion de tout autre produit organique; on prépare d'abord une dissolution titrée alcaline d'oxyde de cuivre, en mettant en contact du sulfate de cuivre, de tartrate neutre de potasse et de la potasse caustique. On obtient ainsi un liquide d'un bleu intense qui, étant filtré, se maintient clair et limpide pendant longtemps. Cette dissolution est la liqueur d'épreuve dont on commence par fixer le titre, en recherchant combien il faut d'une liqueur faite avec un poids connu de sucre candi pur et sec et porté à l'ébullition, après l'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique, pour décolorer exactement un volume déterminé de la liqueur d'épreuve."

que Rayer introduce con el nombre de "líquido azul de Barreswill", en la investigación sistemática de la diabetes. El método fue pronto utilizado por otros investigadores, y ha sido objeto de numerosas modificaciones.

Herman von Fehling (1812-1885) modifica en 1848 el reactivo de Barreswill proponiendo una nueva formulación: hidróxido de sodio, sulfato de cobre (II) y tartrato de potasio (33), con objeto de establecer una relación cuantitativa entre el azúcar de partida y el precipitado de óxido de cobre (I) formado. Fehling establece que 1 átomo de saccharum uvae reduce 10 átomos de cobre. La identificación de Fehling con el reactivo está basada en sus tres publicaciones (34) sobre la detección cuantitativa de azúcares en la orina, aunque para Szadbavary (11), esta contribución no es lo suficiente como para garantizar que el método lleve su nombre, como así ha ocurrido.

Fehling comienza su formación en 1827 en el laboratorio del boticario Franz Friedrich Kindt en Lübeck, su ciudad natal. De 1832 a 1835 trabaja en una botica de Beremen, propiedad de Georg Christian (1793-1869), hermano de Kindt. Acude a la Universidad de Heidelberg con la intención de estudiar farmacia, y deriva hacia las ciencias naturales y la química. Asistente de Leopold Gmelin (1788-1853) se doctora en 1837, y marcha a Giessen, donde es preparador de Liebig. En 1838 trabaja con Dumas en París, y en el laboratorio de la Moneda. Por recomendación de Liebig obtiene una cátedra de química en el Politécnico de Stuttgart, posición que mantiene durante 45 años. Fue durante muchos años miembro del comité de revisión de la Farmacopea Germana.

9. LA PUREZA DEL IODURO DE POTASIO COMERCIAL

El gran uso del ioduro de potasio en medicina junto a su elevado precio era la causa de que se adulterara con otras sales menos valiosas por lo que hacía falta disponer (35) de un método seguro y rápido para su determinación, acudiéndose a la puesta a punto de un método volumétrico (dada la lentitud de los gravimétricos), haciendo reaccionar el ioduro con el iodato en medio ácido

"Le grand usage de l'iodure de potassium en médecine, son prix très élevé, ont conduit peu à peu à y mêler plusieurs autres sels de moindre valeur, tels que sulfates, chlorures et bromures.

La lenteur d'une analyse chimique qui repose sur des pesées et l'obligation où l'on était d'y avoir recours pour reconnaître la fraude faisaient que le plus souvent elle passait inaperçue.

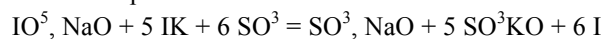
J'ai cherché un moyen qui fût très-prompt et en même temps exact pour le dosage de cet iodure, et je me suis arrêté à la réaction si nette d'un iodate alcalin sur cet iodure, en présence d'un acide. On sait, en effet, qu'il y a, dans ce cas, décomposition des deux sels et précipitation de tout l'iode."

Berthet (35) explica la reacción como sigue

"... Quand on verse de l'iodate dans l'iodure, il se produit de l'iodé qui se redissout dans l'iodure non attaqué, et il forme ainsi un iodure bi-ioduré; il arrive un moment où l'iode ne peut plus se dissoudre et tend alors à se précipiter, c'est ce qui trouble la liqueur; on trouve que, pour arriver à ce point, il a fallu un peu moins d'un équivalent d'iodate pour dix équivalents d'iodure, et que l'on est presque à moitié de la décomposition réelle.

Plus tard, quand la précipitation est complète, on a un rapport des plus simples d'équivalent à équivalent, c'est-à-dire que pour cinq équivalents d'iodure il faut un équivalent d'iodate.

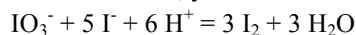
L'équation, du reste, est facile à établir: l'acide iodique cède son oxygène au potassium de l'iodure, et l'iode des deux sels se sépare:



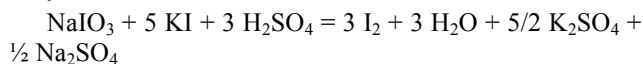
Tous les résultats numériques de la réaction n'ont éprouvé aucune variation sensible par des mélanges de

sulfates, de chlorures, de bromure, même dans des proportions de 30 a 40 pur 100.”

Cuando se añade iodato de potasio a una disolución de yoduro en medio ácido sulfúrico, se libera yodo, y por cada 5 átomos de yoduro se consume 1 átomo de yodo. En términos modernos, y en forma iónica



y en forma molecular



Berthet (35) aplica el método a varias muestras comerciales, encontrando porcentajes del 90 %, a pesar de su buen aspecto, presentando en cambio una muestra obtenida y suministrada por un colega una pureza elevada, del 99 %

“Plusieurs iodures du commerce ont été analysés par ce moyen iodométrique, et je n’ai pas tardé à reconnaître qu’il existait une grande différence dans leur pureté. Quelques-uns, malgré leur aspect physique très-beau, la forme cubique effleurie de leurs cristaux, n’accusent guère que 90 p. 100 d’iodure réel. Celui que m’a paru le plus pur de tous est un iodure en petite lames transparentes, très-blanc, que je dois à l’obligeance de M. Quesneville, et qui provenait de sa fabrication courante. Cet iodure marque 99 pour 100 ; c’est dire qu’il est presque chimiquement pur.”

El empleo de una disolución patrón de tiosulfato de sodio, era un problema, ya que no se disponía entonces en un estado suficiente de pureza. La única forma posible de estandarización era el uso del yodo, cuya purificación era complicada e inconveniente. El uso de biodato de potasio, introducido por Karoly Than (1834-1908) (4) suministra un modo mucho más simple (36, 37) de estandarización.

10. COMENTARIOS FINALES

En este trabajo se efectúa un recorrido sobre un apartado de la historia del análisis volumétrico. Su contenido abarca desde Robert Bunsen a Karoly Tham. Se procura una especial atención a las aportaciones farmacéuticas a este campo de los métodos iodométricos, incidiéndose en aspectos biográficos. El análisis volumétrico da respuestas sencillas, rápidas y con la exactitud requerida, a diferentes problemas analíticos. Esto lo convierte en una herramienta muy útil en aquellas circunstancias en las que el tiempo es una variable prioritaria. El análisis tiene siempre una componente de rutina y pretende obtener la mayor información en el menor tiempo posible. La volumetría se postula a lo largo del siglo XIX como un método analítico con vocación de permanencia.

11. REFERENCIAS

1. Sáez-Plaza P. De los Alcalis del Comercio a los Métodos Iodométricos: Contribuciones Farmacéuticas al Desarrollo del Análisis Volumétrico. Sevilla: Tesis Doctoral, Departamento de Química Analítica, Universidad de Sevilla, 2016.
2. Page FG. Chemical and Analytical Aspects of the Early Alkali and Bleaching Industries in Britain. Leicester:

PhD Thesis, University of Leicester 1999.

3. Sáez-Plaza P, Asuero AG, Martín J. De la antigua historia de los métodos iodométricos: de los inicios a Robert Bunsen. *An Real Acad Nac Farm* 2018; 84(3): 276-88.
4. Sáez-Plaza P, Martín J, Díaz-Montaña EJ, Asuero AG. La contribución de Francis Home (1720-1813) y William Lewis (1708-1781), autores farmacéuticos, a los álcalis y el blanqueo. *An Real Acad Nac Farm* 2017; 83(4): 403-20.
5. Martín J, Sáez-Plaza P, Asuero AG. François-Antoine-Henri Descroizilles (1781-1825), demostrador real de química, boticario, inventor y químico industrial: padre del análisis volumétrico. Parte 1ª. *An Real Acad Nac Farm*. 2018; 84(2): 185-203.
6. Martín J, Sáez-Plaza P, Asuero AG. François-Antoine-Henri Descroizilles (1781-1825), demostrador real de química, boticario, inventor y químico industrial: padre del análisis volumétrico. Parte II. *An Real Acad Nac Farm* 2018; 84(3): 255-75.
7. Bunsen R. Ueber eine volumetrische Methode von sehr allgemeiner Anwendbarkeit. *Justus Liebigs Annalen der Chemie und Pharmacie* 1853; 86: 265-91.
8. Bunsen R. Sur une méthode volumétrique d’une application très-générale. *Ann Chim Phys* 1854; 41: 339-53.
9. Schacher SG. Bunsen, Robert Wilhelm Eberhard. En *Complete Dictionary of Scientific Biography*, Vol. 2. Detroit: Charles Scribners Sons 2008; pp. 286-90.
10. Poggiale AB. *Traité d’Analyse Chimique par la Méthode des Volumes*. Paris: Bailliere et fils 1858.
11. Szabadváry F. *History of Analytical Chemistry*. Yverdon, Switzerland: Gordon and Breach 1992.
12. Oesper R. Bunsen, Robert Wilhelm. *J Chem Educ* 1927; 4(4): 431-9.
13. Lockemann G, Oesper RE. Bunsen’s transfer from Cassel to Marburg. *J Chem Educ* 1955; 32(9): 456-60.
14. Lockemann G. The centenary of the Bunsen burner. *J Chem Educ* 1956; 33(1): 20-2.
15. Friedrich C. *Wissenschaftliche schulen und die Marburger Pharmazie (History of pharmacy: scientific schools and the Marburger pharmacy)*. *Pharmazeutische Zeitung* 2001; 146(28): 28-36.
16. Heilmann A, Müller-Jahncke WD. Zum 100. Todestag: Robert Wilhelm Bunsen und die Pharmazie (The 100th dead Anniversary: Robert Bunsen and pharmacy). *Pharmazeutische Zeitung* 1999; 144(30): 10-5.
17. Schmitz R. *Die deutschen pharmazeutisch-chemischen Hochschulinstitute. Ingelheim: Ihre Entstehung und Entwicklung in Vergangenheit und Gegenwart* 1969.
18. Anon. The origin of iodometry. *Ann Chim Anal Chim Appl* 1940; 22: 3-4.
19. Szabadváry F, Chalmers RA. Mohr, Carl Friedrich and analytical chemistry in Germany. *Talanta* 1979; 26(8): 609-17.
20. Vesulak M. Schwarz (Kar Leonhard) Heinrich (1824-

- 1890), chemiker.
http://www.biographien.ac.at/oebl/oebl_5/Schwarz_Heinrich_1824_1890.xml
21. Rocke AJ. Nationalizing science, Adolphe Wurtz and the battle for French chemistry. Cambridge, MA: The MIT Press 2001.
 22. Michel JM. Contribution a l'histoire industrielle des polymères en France. Origines de la nitrocellulose. http://www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/a_1_100_000.vfx2_sav.pdf
 23. Martin RS, Colombi A. Christian Friedrich Schönbein (1799-1868): from the perilous explosive guncotton to the salutary dialysis membranes. *Am J Nephrol* 1992; 12: 196-8.
 24. Wisniak J. Theophile-Jules Pelouze. Glass, wine and explosives. *Rev CENIC Cienc Quím* 2002; 33: 87-94.
 25. Arnaud P. T Theophile-Jules Pelouze (1807-1867) was one of the French pharmacists who has the most contributed to the evolution of organic chemistry in the first half of the 19th century. *Rev Hist Pharm* 2015; 62(385): 79-100.
 26. Faber E. Frémy, Edmond. En *Dictionary of Scientific Biography*. Vol. 5. New York: Charles Scribner's Sons 1972: pp. 157-8.
 27. Chaigneau M. Le pharmacien Marcelin Berthollet et la pharmacie. *Rev Hist Pharm* 1992; 80: 7-13.
 28. Gooch FA, Heath FH. The iodometric estimation of copper. *Am J Sci* 1907; 24: 65-74.
 29. Mohr F. *Traité d'Analyse Chimique par la Méthode des Liqueurs Titrées*, Troisième Ed. (sur la sixième allemande). Paris: Librairie F. Savy 1888.
 30. Aftalion F. *A History of the International Chemical Industry. From the early days to 2000*. 2nd ed. Philadelphia: Chemical Heritage Foundation 2001.
 31. Becquerel AC. Du carbonate de chaux cristallisé, et de l'action simultanée des matières sucrées ou mucilagineuses sur quelques oxides métalliques, par l'intermédiaire des alcalis et de terres. *Ann Chim Phys* 1831; 47: 5-20.
 32. Peligot E. Rapport fait à la société d'encouragement sur le concours relatif à la découverte d'un moyen saccharimétrique propre à faire connaître promptement la quantité de sucre contenue dans la betterave ou dans tout autre produit sucré. *J Pharm Chim* 1846; 6: 301-4.
 33. Fehling H. Die quantitative Bestimmung von Zucker und Stärkmehl mittelst Kupfervitriol. *Ann Chem Pharm* 1849; 72(1): 106-13.
 34. Rosendelf L. *Four Centuries of Clinical Chemistry*. New York: Taylor and Francis 1999.
 35. Berthet. Moyen de doser la pureté des iodures de potassium du commerce. *J Pharm Chim* 1846; 10: 187-92; Method of ascertain the purity of the commercial iodide of potassium. *J Pract Chem* 1846; 4: 457-60.
 36. Than K. Tércfogatos elemzési jegyzetek. *A Királyi Magyar Természettudományi Társulat Közlönye* 1860; 1: 67-75.
 37. Than K. Über die Darstellung der volumetrischen Normalösungen. *Mathematische und naturwissenschaftliche Berichte aus Ungarn* (Juni 1888 – October 1889) 1890; 7: 295-303.