

Comentario crítico a la obra química de Juan de Arfe

J. L. PERAL FERNÁNDEZ y F. PERAL FERNÁNDEZ

Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid

En la España renacentista se dan una serie de condiciones que impulsan a los más altos niveles las actividades humanas, en los que las Ciencias Experimentales también encuentran sus representantes. Pero se desarrolla al mismo tiempo una extraña situación cultural, ya que alcanzándose un nivel de producción muy alto en las Letras y en las Ciencias, se advierte un claro despegue hacia la pura abstracción teórica, de una forma prácticamente general. El conocimiento químico se encuentra también caracterizado por su inmediata aplicación a problemas concretos: no hay realmente químicos, sino metalúrgicos y analistas preocupados por problemas estrictamente prácticos, que pueden resumirse en la frase: obtener más metal y más puro. Hay otras fuentes de conocimiento químico, también aplicadas, y de las que son ejemplos las aportaciones de farmacéuticos y médicos, e incluso existen testimonios de una contribución a la depuración del agua del mar mediante procesos de intercambio iónico (1).

Uno de estos autores prácticos es Juan de Arfe y Villafañe, famoso orfebre y cincelador de profesión; un platero con altos conocimientos técnicos de su profesión, que le llevan a escribir una obra cuyo contenido es en gran parte, metalurgia y análisis aplicado. Si se admite que la labor de un hombre se debe a su propia experiencia, Arfe es uno de los muchos ejemplos que ofrece la Química primitiva. No es químico, su interés es simplemente profesional y busca la mayor eficiencia en su práctica. Como cincelador conoce perfectamente el material con el que trataba y por ello deja un libro eminentemente útil, no un tratado básico en el que se exponen teorías, más o menos aventuradas, sino una serie de datos que recomienda por su justeza y utilidad práctica.

Publica por primera vez su obra en 1572, y ésta llegará a conocer dos ediciones más (Madrid, 1558 y 1678). La denomina *Quilataador de*

la plata, oro y piedras y este título es realmente el que mejor le cuadra de todos los posibles, pues expresa con toda exactitud su contenido. En la primera edición se da como justificación para haberlo escrito el que entre algunos plateros «hay grande ignorancia en el conocimiento y valor de la plata y oro y de las piedras preciosas que se guarnecen en ellos», en una redacción castellana que no deja la menor duda sobre su motivación.

¿Y quién era Arfe para atreverse a dar semejante vapuleo a sus compañeros de gremio? Nieto de Enrique, el autor de la gran custodia toledana, e hijo de Antonio, Juan de Arfe nace en León en 1535. Estudia Anatomía en Salamanca, para así perfeccionar su estilo, y regenta un taller muy activo: construye las custodias de Valladolid, Avila, la grande de Sevilla, la de San Pedro de Toledo y la de San Martín en Madrid. Es, además, funcionario real: ensayador mayor de la Ceca de Segovia, es llamado, en 1596, a Madrid por Felipe II, quien en ese mismo año la lleva a El Escorial, nada menos que a trabajar en la reparación, pulimento y colocación de los enterramientos reales, y específicamente se le encarga de la capa del Emperador; cabeza, saya, gorguera y joyas de la Emperatriz, y de las figuras de la capa de la Reina Ana (2). Estas tareas, aparte del prestigio profesional que conlleva el ser uno de los artífices elegidos por Felipe II para esa obra, le relacionan con los Leoni, lo cual le permite hacer su obra maestra: el sepulcro del Arzobispo de Sevilla, Cristóbal de Rojas, que se encuentra en la Colegiata de Lerma, y que lleva a cabo juntamente con su yerno Lesmes Fernández del Moral en 1603, el mismo año de su muerte en Madrid.

Esta posición profesional tan privilegiada le obliga a explicar en un largo párrafo en la edición de 1598 la auténtica razón de la obra: *poca ciencia*. Arfe quiere enseñar y alumbrar una obra eminentemente didáctica, y avisando, en 1572, que ese trabajo no ha sido sólo suyo, sino que él es un transcriptor de conocimientos.

De las tres ediciones del *Quilatador*, la que mayor importancia reviste para los estudios químicos es la primera, ya que las otras dos son adaptación y refundición, respectivamente, de las precedentes.

LA QUIMICA DE LA PLATA

Es en el capítulo IV del Libro Primero del *Quilatador* donde Arfe empieza a exponer sus conocimientos químicos, pues dedica el capítulo al ensayo de la plata. En él da unos sensatos consejos sobre el manejo y disposición de la balanza analítica y a continuación establece la forma de hacer copelas de ceniza, de la misma manera que reco-

mendaba Fresenius tres siglos después, cuando ya el Análisis Químico experimentaba la transición de Arte a Ciencia.

Para efectuar la copelación, Arfe toma una pequeña muestra de media ochava de marco castellano (aproximadamente 1,80 g), la envuelve en una lámina de plomo y procede a la concentración de la plata. Anota que se producen como aguas que se esconden en la orilla del grano, el cual se hace mate y vuelve a hacerse brillante cuando termina la operación. No describe la fulguración, pero nos encontramos ante un ensayo topoquímico no analítico, como indicación del punto final de la experiencia, basado en el comportamiento del PbO que se forma en la reacción y que disuelve las impurezas no nobles de la plata, para asegurarse de hasta cuándo debe prolongarse la experiencia. Al terminar la operación, se determina la ley de la plata por diferencia de peso con la muestra original. El procedimiento no es cuantitativo, ya que no se tienen en cuenta las posibles pérdidas, que se deben a la propia escorificación y a la absorción por la copela, que llega a ser importante cuanto menos plata haya en la muestra y de acuerdo con la relación plata/plomo empleada (3, 4).

El afinado de la plata por cenbra se repite por el mismo procedimiento y sin tener en cuenta tampoco la riqueza original de la muestra, que no tiene que ser óptima, de acuerdo con la relación ponderal Ag/Pb que recomienda que es válida para muestras con ley alta. Sin embargo, resulta interesante la observación de que si la plata que se va a afinar es de ley baja, debe usarse más plomo, lo que significa que Arfe, a pesar de no conocer la pérdida de plata debida al exceso de plomo, sí conocía el nivel de saturación del PbO.

En el capítulo dedicado a la prueba ordinaria de la plata brilla el buen sentido químico de Arfe, cuya primera preocupación es conseguir un patrón fiable. Para ello procede a un muestreo de acuñaciones oficiales, que al ser fundidas todas juntas proporcionan una ley promedio del valor deseado. A continuación se procede a una reducción sobre carbón de pesos similares del patrón y de la muestra por separado. De la comparación del aspecto de ambos régulos se obtiene una estimación de la pureza de la muestra. Si el resultado no es satisfactorio recurre a la piedra de toque y a un afinado posterior por el método del plomo. No es extraño que Arfe recurra a la piedra de toque al ser un procedimiento clásico que figura ya en el Papiro de Leyden, aunque actualmente no se reconoce validez química a este tipo de ensayo.

LA QUIMICA DEL ORO

El tema del tratamiento y ensayo del oro se desarrolla en el Libro Segundo, el cual está encabezado por consideraciones metrológicas, como en el caso de la plata. Sigue una descripción mágica del metal, pero sin caer en excesos censurables desde nuestro punto de vista actual.

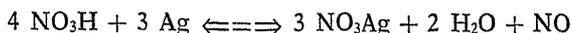
El ensayo del oro se realiza mediante la copelación de una mezcla de oro y plata. La aleación resultante se trata con agua fuerte, es decir, ácido nítrico impuro, y se calienta al rojo oscuro. El proceso se repite sucesivamente hasta que se separa la plata y el resto de plomo que pudieran quedar, en forma de nitratos solubles. El residuo de oro se pesa y de este dato se determina la ley por pesada.

El siguiente paso es el afinado del oro, y con él se entra ya en los tratamientos químicos complejos. Para esto se prepara una mezcla refractaria al calor, y químicamente reactiva, de ladrillo molido, cloruro sódico y vinagre. Se prepara un crisol y se depositan alternativamente capas de esta pasta y de oro en granalla mojado por una disolución de almoháter (cloruro amónico según la denominación tradicional castellana, que hoy está olvidada en el ambiente químico). Se tapa el crisol con barro y se calienta durante un día. Una vez enfriado se separa el oro de la tierra y se pesa.

La explicación que puede darse a este procedimiento es la siguiente: se ha construido una bomba de reacción de material refractario, que es un antecedente rudimentario de los reactores a presión que se utilizan actualmente para la descomposición de materiales difíciles de disolver por otros procedimientos. El recipiente perfectamente cerrado «*de manera que no pueda resollar*» permite mantener una concentración alta de cloruro, que ayudará a separar la plata por formación de ClAg , de plomo, si es que hasta aquí ha llegado, por formación del acetato y del cobre, el cual también puede formar el correspondiente acetato a expensas del exceso de vinagre que se ha utilizado. También si el acetato se descompone pueden formarse los cloruros, pero este mecanismo está muy lejos de la comprensión de Arfe, a quien lo que de verdad le interesa es que los componentes indeseables se escorifiquen en el ladrillo, debido también al ClNH_4 , que actuaría como fundente. El método resulta extremadamente tortuoso, pero justificable debido a la ignorancia que existía, todavía en 1570, sobre la existencia del ácido clorhídrico. Existían viejas recetas italianas para su preparación, por otra parte, labor no demasiado fácil para los medios experimentales con los que se contaba, pero indudablemente Arfe las desconocía, por lo que recurre a la modificación de un viejo método para separar oro de plata.

La posibilidad de que haya diversas aleaciones de oro con plata mueve a Arfe a dedicar un largo capítulo a la utilización de la piedra de toque, pero reconociendo que la información que rinde este tipo de pruebas es simplemente aproximada, ya que para obtener mejores resultados debe recurrirse a la balanza.

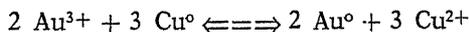
El capítulo VIII es el que mayor importancia química posee, a pesar de su relativamente corta extensión. Trata de «*cómo se aparta el oro de la plata*», y una revisión actual echa a faltar en él un comentario que acompañe a la exposición fenomenológica del proceso. La muestra de oro y plata se somete a un afinado previo por copelación para eliminar los componentes indeseables. El resto metálico se trata con agua fuerte a ebullición, produciéndose la reacción:



llevándose a cabo la operación hasta aparición de color amarillo que indica la disolución de algo de oro por formación de Cl_6AuH_3 . El tratamiento se repite varias veces y la plata se recupera de la disolución recurriendo a otra reacción topoquímica que esta vez consiste en la reducción del catión Ag(I) por cobre, usado en forma de láminas:



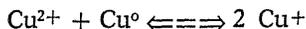
que de acuerdo con los potenciales de ambos sistemas redox implicados ($\text{Ag}^+/\text{Ag}^0 = 0,80 \text{ v}$, y $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0 = 0,34 \text{ v}$) es cuantitativamente posible, al corresponderle una constante de equilibrio de $2,0 \times 10^{15}$, que es un valor muy favorable. De la misma manera, la reducción del oro según:



viene regida por una constante de equilibrio de $1,0 \times 10^{100}$, que indica, a pesar de que dependa mucho de la acidez del medio, la desaparición total del oro en disolución, por precipitación sobre el cobre antes de que tenga lugar la precipitación de plata.

Arfe describe este proceso diciendo que la plata se adhiere al cobre y queda una disolución de color verde transparente. Efectivamente, la reacción consiste en el depósito de Ag y Au en forma de polvo negro sobre la superficie del reductor. La aparición de la coloración verde se puede explicar por la formación de iones Cu(II) , los cuales dan lugar al complejo catiónico CuCl^+ , cuyas disoluciones son de color amarillo verdoso. Este complejo podría coexistir con el CuCl_2^- , del

Cu(I), que contribuiría a aclarar el color y que se formaría a expensas del equilibrio redox:



en presencia de cloruro.

El oro que había quedado insoluble en el NO_3H se funde y se afina según dos métodos diferentes: fusión con bórax, o fusión en presencia de cloruro mercuríco. El bórax disuelve los óxidos metálicos que puedan coexistir aún después del tratamiento ácido, por formación de metaboratos coloreados. Con el Cl_2Hg se forma una amalgama que facilita el tratamiento de pequeñas cantidades de oro que se encuentren muy dispersas. Este no es método aconsejable, pero es tan clásico en la Química Experimental que se seguía utilizando tres siglos más tarde sin haber sufrido variaciones sustanciales (5). Como criterio de pureza, Arfe recomienda dar aire con el fuelle durante el tratamiento, para ver si el botón se empaña, lo que indicaría formación de óxidos. Utiliza también un ensayo mecánico, comprobando si el botón resiste sin romperse al ser golpeado con el martillo, pues la rotura indicaría una falta de homogeneidad debida igualmente a la presencia de óxidos.

La plata metálica se recupera recurriendo a una fusión con plomo o con salitre. Con éste se produce una fusión alcalina oxidante, en la cual interviene la estopa utilizada en la filtración, que se hace con un instrumento similar al propuesto por Gooch en 1878. El capítulo termina con una comprobación de la pureza del agua fuerte; se hace el ensayo tratando cantidades determinadas de Ag y NO_3H y viendo si la disolución es total.

DISCUSION

Nos encontramos ante una obra didáctica, elaborada para enseñanza o para recurrir a ella como un prontuario adecuado para una rápida consulta. Arfe no oculta la intención docente que le anima, ya que en ningún momento oscurece con un lenguaje florido ni con una nomenclatura críptica las descripciones experimentales que incluye en la obra. Pero este loable comportamiento ha sido, en gran parte, el responsable del olvido e infravaloración que ha ido acompañando al *Quilatador* durante el transcurso del tiempo, ya que ha dado pie a la acusación de poco original con la que normalmente se ha resumido toda referencia a él.

Un escrito químico con planteamiento didáctico no tiene por qué

ser necesariamente original y brillante, sino claro y comprensible, y estas valiosas propiedades sí las posee el *Quilatador*. Arfe concede gran importancia a las medidas ponderales, pues uno de los aspectos de la obra que es más notorio, es la gran preocupación por la correcta expresión numérica de las operaciones químicas realizadas, que asegure la reproductibilidad del procedimiento experimental. Solamente se puede contraponer, aunque resulte paradójico, la falta de un interés comparable por el planteamiento «cuantitativo» de las mismas, en el sentido químico que actualmente posee el término, lo que le lleva, en ocasiones, a una estimación optimista de su rendimiento.

Pero esto también es comprensible, desde el momento en que para Arfe no existía ninguna razón para suponer que los reactivos utilizados carecieran de una pureza aceptable, lo que le obligaría a recurrir a grandes excesos de ellos para conseguir los mejores resultados sobre reacciones que tampoco se desarrollaban en las condiciones experimentales más favorables para los equilibrios implicados en ellas.

Sobre este tema, uno de los auténticos defectos que se pueden encontrar en el trabajo de Arfe es que no hace uso de las densidades de las sustancias que aísla e identifica. El procedimiento de obtención de valores numéricos de la gravidez específica era conocido desde antiguo, e indudablemente Arfe conocía la manera de utilizar una balanza sensible. Por supuesto que una determinación de este tipo no es un dato definitivo para una perfecta identificación cualitativa, pero puede servir de ayuda inestimable cuando son limitados los medios experimentales disponibles o se conoce con bastante exactitud la naturaleza del material con el que se opera.

Como hombre que necesita de la Química para su profesión, Arfe no es un innovador y parece desconocer los avances que estaba experimentando la Química en su tiempo. Tampoco se apoya en la autoridad de escritos precedentes, lo que le hubiera permitido mayor libertad de acción y dado una brillantez, un poco falsa en realidad, que él renuncia a conseguir. Los métodos que recomienda son tradicionales para el tratamiento de la plata y el oro y se venían utilizando desde hacía por lo menos quince siglos. De esta manera, debe reconocerse que Arfe transcribe con un cierto sentido crítico y prácticamente sin errores, métodos de trabajo que, en lo sustancial, han venido utilizándose hasta nuestro siglo, aunque fuera exclusivamente en el campo de la docimasia, mucho más tradicionalista y resistente a innovaciones basadas en métodos experimentales refinados, que el campo puramente analítico.

A pesar de que ya en esa época comenzaba a alumbrar la posibilidad de abandonar la vía seca como único camino posible para la experimentación química, los métodos recomendados por Juan de Arfe

se circunscriben casi exclusivamente a ella. Esto nos afirma en la idea de que Arfe, sin conocimientos químicos especiales, pero superiores a aquéllos a los que la obra se destinaba, desconocía algunos avances en la obtención de reactivos que en ese momento se estaban gestando. Por ello propone, en algunos casos, procesos un tanto tortuosos que son consecuencia de la falta de esos reactivos. Si hubiera podido disponer de ClH, aun en condiciones precarias, las separaciones le hubieran resultado más fáciles, sobre todo en los procesos de preparación. Otro de los aspectos que se hacen notar es que si Arfe conocía los métodos de purificación del ácido nítrico basados en el tratamiento con plata, debidos a los pseudos-Lulios (6), o bien no los consideraba interesantes por suponer que ya habrían sido aplicados en la preparación del reactivo.

Por esto se llega a la situación absurda de describir los complejos clorurados de cobre, sin poder reconocerlos y admitiéndolos como algo normal que resulta del tratamiento de cobre con agua fuerte. Esa presencia de cloruro que parece propia del agua fuerte, sería el «*pinguedo salis nitri*» medieval, y pudiera haberse conocido como resultados de los tratamientos en medios ácidos, que contuvieran ClNa disuelto, del cobre metálico. Pero Arfe rehúye el tema, quizás por no encontrarse con los conocimientos suficientes como para dar una explicación al fenómeno, o por revestir para él un interés secundario.

Un aspecto curioso, de acuerdo con una crítica actual, es la tendencia que muestra Arfe a recurrir a ensayos topoquímicos como medio de indicar el punto final de una reacción química. No describe la «fulguración» en el proceso de copelación, pero sí el proceso de formación y segregación como indicación del momento en que debe considerarse finalizada la experiencia. También recurre a una reacción topoquímica en el método de recuperación de la plata de sus disoluciones nítricas. Claro es que tenía que recurrir a un depósito de metal provocado por una reacción de reducción mediante otro metal, o recurrir a un proceso más complicado en el que interviniera la vía seca, de manera que el precipitado de plata elemental quedara sobre la superficie del reductor, y éste tal vez sea el proceso químico más interesante de todos los recogidos en la obra. Sin embargo, se debe considerar que el método resulta también aplicable para la purificación de plata, y sin embargo, la doctrina expuesta a este respecto se basa exclusivamente en la vía seca.

El «Quillatador de la plata, oro y piedras» pertenece históricamente al período iatroquímico y por ello a los comienzos del análisis en disolución acuosa. No es admisible especular sobre las influencias que hubieran podido ejercer Vannoccio Biringuccio, Georg Bauer «Agrícola», Bartolomé de Medina o Bernal Pérez de Vargas sobre

Juan de Arfe, ya que los métodos de trabajo que éste recomendaba pertenecen al acervo químico de la Humanidad, e incluso el afinado del oro por vía seca era ya recogido por Cayo Plinio Secundo en el libro XXXIII de su Historia Natural. Pero sí hay que recalcar el buen sentido químico de Arfe, que se advierte en toda la extensión de la obra, y que le lleva a recomendar un tamaño de muestra que se revela justo. La muestra siempre es pequeña para los métodos y medios a los que podía recurrir, y esto permite afirmar que Arfe está recomendando trabajar en lo que más tarde se conocería como escala semimicroquímica, con un concepto de escala de trabajo no aplicable a la de las condiciones en las que se desarrollan los métodos propuestos.

BIBLIOGRAFIA

1. FERNÁNDEZ VALLÍN, A. (1893): *Cultura Científica de España en el siglo XVI*. Madrid, Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, pág. 261.
2. AZCÁRATE, J. M.^a DE (1963): «Los enterramientos reales en El Escorial». *Goya*, núms. 56-57, 131-9.
3. FRESENIUS, C. R. (1887): *Tratado de Análisis Química Cuantitativa*. Tomo 2. *Análisis Cuantitativa Especial*. Valencia, Librería de Pascual Aguilar, páginas 728-33.
4. BALLING, C. (1881): *Manuel Pratique de l'art de l'essayeur*. Paris, Libraire F. Savy, págs. 365-72.
5. FRESENIUS, C. R. (1886): *Tratado de Análisis Química Cuantitativa*. Tomo 1. *Análisis Cuantitativa General*. Valencia, Librería de Pascual Aguilar, pág. 155.
6. SZABADVARY, F. (1966): *History of Analytical Chemistry*. Oxford, Pergamon Press, pág. 19.