

# Los Avances de la Química a lo largo de la Historia

Siglo XIX: la Química es la ciencia de moda

CENQUIOR-CSIC, Madrid, 1 de febrero de 2018



Pedro J. Campos



## Nuevas ideas

- **Medicina:** Vesalio, Harvey
- **Astronomía:** Copernico, Tycho Brahe, Kepler, Galileo
- **Física:** Galileo, Newton

## ¿QUÉ PASA CON LA QUÍMICA?

No llega la Revolución Científica en S. XVI-XVII

- Alquimistas: tradición aristotélica + mágica-mística
- Tecnología química: metalurgia, cerámica, tintes...
- Médicos-farmacéuticos: Iatroquímica (Paracelso y seguidores)
- Química mecanicista/corpuscular: Robert Boyle

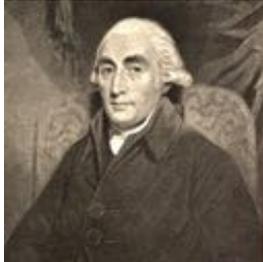


R. Boyle, (W.Faithorne, 1664)

## LA QUÍMICA EN EL SIGLO XVIII

- Teoría corpuscular no explica cambios químicos
- Actualización viejas teorías (Paracelso-Aristóteles): FLOGISTO (Stahl, 1703)
- Nuevos equipos químicos: Mayow, Hales

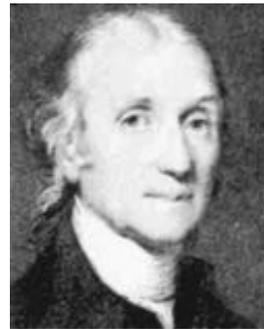
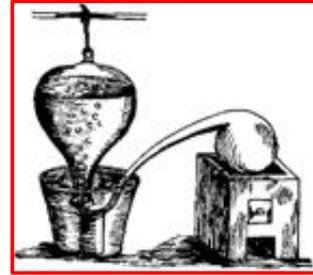
### QUÍMICA PNEUMÁTICA



Joseph Black (1728-1799)



Joseph Priestley (1733-1804)



Henry Cavendish (1731-1810)



Carl W. Scheele (1742-1786)

- Nuevos descubrimientos: O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>
- Siguen con el Flogisto
- Escasa conexión con la sociedad y la química práctica

## Antoine L. de Lavoisier

(1743-1794)

### Nacimiento de la Química moderna La Revolución Química

#### Interés por la Química práctica y contacto con la sociedad:

- Equipos de laboratorio
- Fabricación de pólvora
- Análisis de aguas, alimentos...
- Formación como letrado
- Interés en reformas políticas y sociales



Lavoisier y su esposa Mary Anne Paulze (J.L. David, 1788)

- Trabajos sobre combustión
- Teoría del oxígeno ↔ Flogisto
- Aire inflamable (H<sub>2</sub>), el agua
- Reforma de la Nomenclatura
- *Tratado elemental de Química*
  - Elemento (no se descompone)
  - Ley de conservación de la masa
  - La balanza:

une Ciencia y Técnica

## La química entra en el S. XIX convertida en una “ciencia moderna” (?)

Final del S. XVIII y en S. XIX la Química comienza a beneficiar claramente a la Sociedad:

Aparece la Industria Química ⇔ 1ª Revolución Industrial



LA QUÍMICA SE HACE PRESENTE EN LAS SOCIEDADES (AVANZADAS) DEL S. XIX  
Comienza la “Edad de la Química”

Los Avances de la Química a lo largo de la Historia - Pedro J. Campos

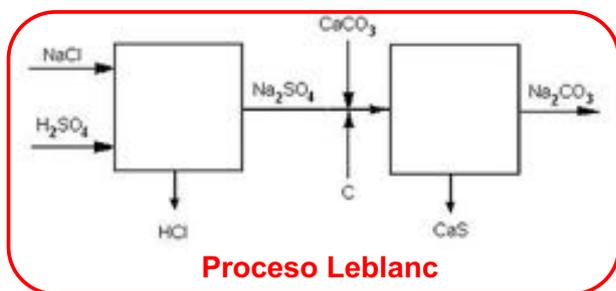
5

**El problema de los álcalis (carbonatos)**

Potasa, ceniza de madera

Sosa, a partir de barrilla (España, cenizas 20-33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

- Academia Real Francia, sosa a partir de sal (1775)
- Nicolas Leblanc (1789). Patente en Francia 25/09/1791.



Sosa artificial

Proceso Leblanc

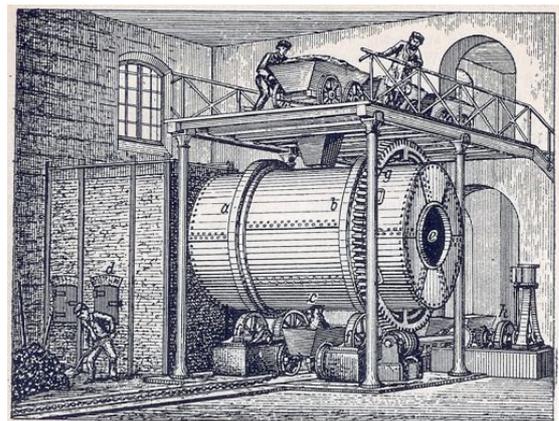


Barrilla (*Salsola soda*)



Nicolas Leblanc (1742-1806)  
Estatua en París

- Primera planta 1791 (300 T/año), duque de Orleans, Revolución Francesa
- Problemas de Leblanc, suicidio 1806
- 1816, Proceso Leblanc en R.U., 140.000 T (1850)
- Primer sistema técnico de Industria Química. Aprovechamiento subproductos,  $\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2$ ,  $\text{CaS} \rightarrow \text{S}$  (1880). Fábrica de sulfúrico.



Los Avances de la Química a lo largo de la Historia - Pedro J. Campos

6

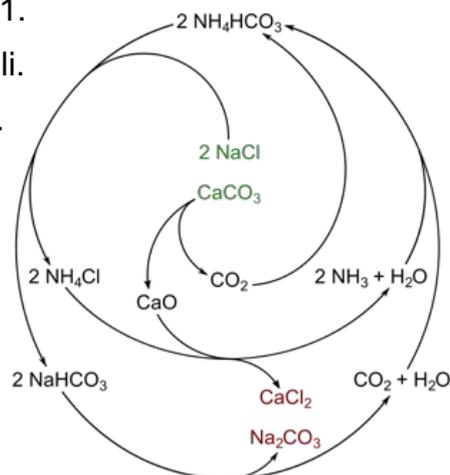
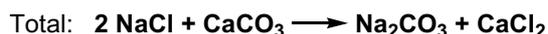
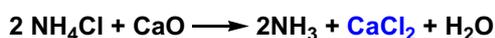
## El problema de los álcalis (carbonatos)

### Problemas del Proceso Leblanc

- Iniciales: patente Leblanc, abastecimiento sulfúrico, impuesto de la sal.
- Problemas contaminación: HCl, CaS (H<sub>2</sub>S).
- Leyes contra la contaminación de las plantas de sosa.

### Proceso Solvay

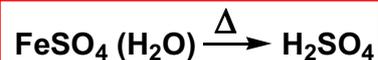
- A.J. Fresnel en 1811. Patente de Ernest Solvay en 1861.
- Parte de sal marina y caliza y usa amoníaco como álcali.
- Fábrica de sosa en Bruselas en 1863 (Alfred), mejoras en 1871. Gran empresa. Filántropo.
- 1902, 90% sosa por método Solvay.



Ernest Solvay (1838-1922)

## Ácido sulfúrico

- ❖ Conocido desde la antigüedad ("aceite de vitriolo"). Hasta S. XVI por destilación del "vitriolo verde".



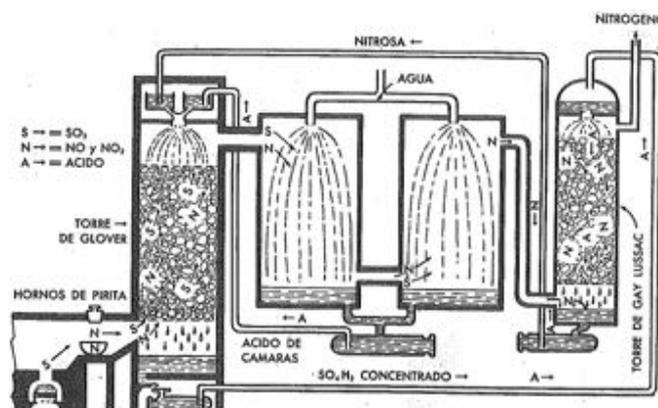
- ❖ J.R. Glauber (s. XVII), quema de azufre y nitro. El SO<sub>3</sub> producía sulfúrico diluido.



- ❖ J. Roebuck, U.K., 1746, *cámaras de plomo*.

- ❖ Mejoras del método de cámaras. Quema S exterior (1793), uso de piritas (1818), absorción de gases nitrosos (Gay-Lussac, 1827 y Glover, 1859).

- ❖ 1831, P. Phillips (Bristol, U.K., fabricante de vinagre), *método de contacto*, catalizador de Pt. Messel (1875), proceso "óleum". Problemas prácticos. S. XX comienzo del método industrial (BASF, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 1913).



## Agentes blanqueantes. Cloro

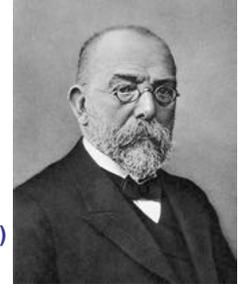
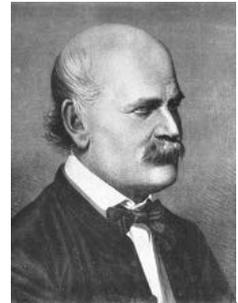
- El desarrollo de la industria textil exige sustancias que blanqueen los tejidos. Tradicionalmente se blanqueaba la ropa al sol, ayudado por ácidos diluïdos o álcalis.
- 1785, Berthollet comienza a utilizar cloro (Scheele, 1774, *ácido muriático oxigenado*) como blanqueante.
- “Agua de Javel”, cloro en disolución de potasa: **lejía**.
- 1799, C. Tennard, cloro sobre cal apagada: “polvo blanqueador”. Industria británica del algodón.
- 1810, H. Davy, identifica al cloro como elemento y le da el nombre.
- Cloro como antiséptico, Holmes (Boston, 1835) y Semmelweis ➡➡ (Viena, 1847).
- El médico John Snow en 1854, primer uso de cloro en desinfección de agua en la epidemia de cólera en Londres.
- 1881, Robert Koch, demostración de la acción bactericida del cloro y sus derivados (hipoclorito).
- Últimos años S. XIX, cloraciones de aguas.
- Cloración permanente, 1905, Lincoln (U.K.), 1908, Jersey City(USA).
- **Cloración del agua, importancia para la salud.**

Robert Koch (1843-1910)

Los Avances de la Química a lo largo de la Historia - Pedro J. Campos



Claude L. Berthollet (1748-1822)



9

## Química en la Agricultura

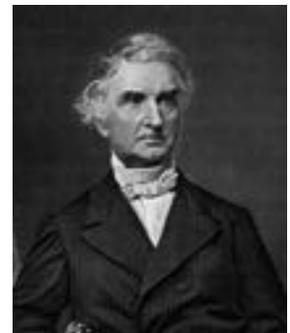
1860, Gran Bretaña consume 500.000 T de fertilizantes. Guano y nitratos de Chile y Perú, fabrica fosfatos y superfosfatos. **Necesidad?**

- 1813, Humphry Davy: *Agricultural Chemistry* (humus, guano).
- Libro de Liebig (1840), importancia del nitrógeno (atmósfera?) y de otros nutrientes inorgánicos (P, K). Elabora abonos artificiales ➡ fracaso.
- 1843, Patente británica de superfosfato de cal.
- 1860-1874, J.B. Boussingault publicación enciclopédica *Agronomie...* Primera estación agrícola experimental (Alsacia, 1843). Importancia del nitrógeno.
- Un discípulo inglés de Liebig, J.H. Gilbert demuestra que el nitrógeno procede de los fertilizantes.
- **Problema!**, no hay métodos artificiales para obtener abonos nitrogenados. Nitrato de Chile, guano de la costa pacífica de Perú y Chile. Amoniaco del alquitrán de la hulla (insuficiente).
- Se prevé el fin de estos suministros de Chile y Perú.
- **Objetivo a final del S. XIX:** fijación del nitrógeno atmosférico: síntesis directa de NO (Birkeland, Noruega), cianamida (Frank-Caro, Alemania),

**SÍNTESIS DE AMONIACO** ➡ **Esa es otra historia**

Los Avances de la Química a lo largo de la Historia - Pedro J. Campos

10



Justus von Liebig (1803-1873)



J.B. Boussingault (1801-1887)

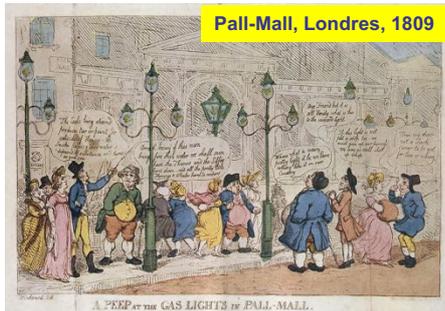
## Industrias derivadas del carbón

❖ Aprovechamiento del carbón más allá que como combustible directo. **Gas del alumbrado.**

- Philippe Lebon (ingeniero francés, 1769-1804), gas de pirólisis de madera (carbón). 1801, iluminación de casa en París, fracaso.
- W. Murdoch, gas de calcinar hulla. En 1798-1805 ilumina fábrica de tejidos.
- Murdoch y F.A. Winsor (Winzer) fundan en 1810 una Compañía de Gas. Iluminación de calles de Londres. Posteriormente París (1819).
- 1880, Manguito incandescente, C.A. von Welsbach, discípulo de Bunsen, óxidos de tierras raras.

**Pirólisis del carbón:** 1T de hulla (carbón bituminoso) a  $\sim 1000^{\circ}\text{C}$

- Gas:  $\sim 30\text{ m}^3$  [ $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ]
- Coque: 500-700 Kg
- Amoniaco: 1-3 Kg
- Volátiles: 10-15 l
- Alquitrán: 30-60 Kg



Los Avances de la Química a lo largo de la Historia - Pedro J. Campos

11

## Industrias derivadas del carbón

❖ **Coque.** Conocido desde la antigüedad (China). Patentes G.B. S. XVI – XVII

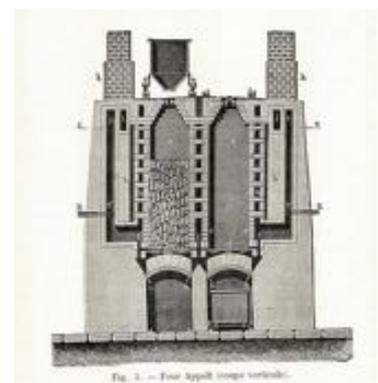
- S. XVIII, Gran Bretaña, Revolución Industrial, coque para obtención de hierro y combustible (carbón vegetal). 1709, primer uso de coque en obtención de hierro (A. Darby, Gran Bretaña).

❖ **Amoniaco.** Inicialmente residuos desaprovechados y contaminantes.

- Intento de obtener sosa a partir de las aguas amoniales, no se consigue éxito.
- Reacción con ácido sulfúrico para obtener sulfato amónico (abono)



Horno de coque (colmena), Gran Bretaña, 1879



Horno Appolt, Ledebur, 1895

Los Avances de la Química a lo largo de la Historia - Pedro J. Campos

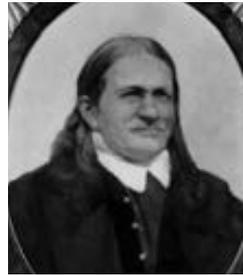
12

# Industrias derivadas del carbón

## ❖ Alquitrán de hulla

- Desde década de 1830 gran desarrollo de fábricas de gas y usos del coque metalúrgico. Contaminación de ríos con residuos de alquitrán y amoniaco. Aprovechamiento parcial de alquitrán (pez, brea para ferrocarril, barcos..).
- Obtención de nuevos productos: “naftalina” (naftaleno, Brande, 1820), pirrol, quinolina, fenol, “cianol” o anilina, F.F. Runge, 1822-1834), fenantreno (Laurent, 1832).
- Charles Mansfiel, alumno de Hofmann, destilación y congelación fraccionada (Patente 1848). 20 sustancias del alquitrán, benceno puro, tolueno, xilenos.
- Uso de disolventes (benceno, tolueno..) en pinturas, limpieza.
- Interés por la salud pública, fenol como desinfectante. J. Lister usa fenol (ácido fénico) en las operaciones desde 1867.

Industrial Química del Nalón (1943)



F.F. Runge (1795-1867)



C. Mansfield (1818-1855)

# Industria de colorantes

Crecimiento de la industria textil durante la Revolución Industrial ⇒ demanda de colorantes.

- ❖ Colorantes de origen natural. Industrias extractivas. 1856, Gran Bretaña importó 75.000 T de colorantes naturales.
- ❖ Colorantes vegetales: **índigo (añil)**, **rubia (granza)**, **orchilla**, **aloetina**.
- ❖ Origen animal: **púrpura**, **cochinilla**.
- ❖ Compuestos inorgánicos como pigmentos y colorantes: verde de Scheele (arsenito de Cu), amarillo de cromo (cromato de Pb), vermellón (sulfuro mercúrico). Usados principalmente en pinturas. Venenos!
- ❖ Estudios de M.E. Chevreul sobre la teoría del color y los colorantes (1839-1882).



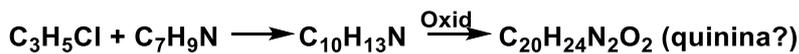
M.E. Chevreul (1786-1889)  
Fotografía de Nadar, 1886



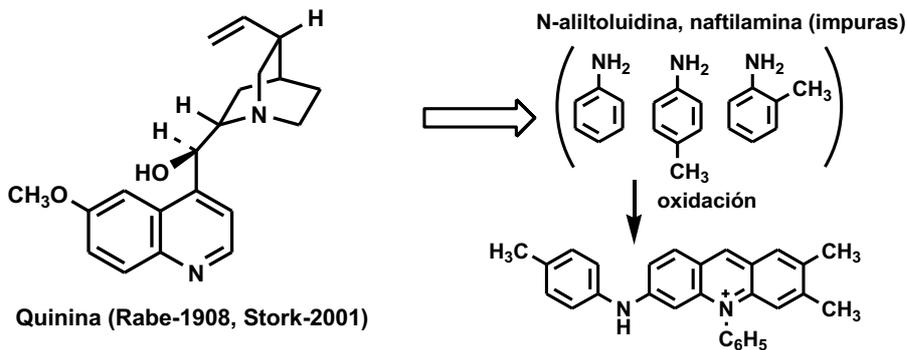
Fábrica de añil en Bihar (India), W. Simpson, 1863

## Colorantes artificiales. Química e industria

- **August W. von Hofmann**, discípulo de *Liebig*, en 1845 a Londres ⇒ Royal College of Chemistry
- Grupo de investigación ⇒ preparación orgánicos.
- Derivados del alquitrán, aminas, anilina
- 1853, **William H. Perkin** (15 años).
- Interés por la quinina (*Strecker*, 1854,  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ ).
- Proyecto de síntesis de quinina, *Perkin*, 1856



- De anilina, obtención de una sustancia negro-violeta (**Malva**)



Los Avances de la Química a lo largo de la Historia - Pedro J. Campos



August Hofmann, 1818-1892

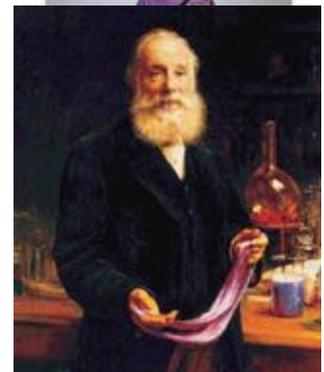


William Perkin (1838-1907)

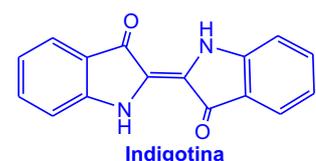
15

## Colorantes artificiales. Química e industria

- Perkin patenta el producto (1856), abandona el Royal College of Chemistry y funda una empresa con su padre y su hermano para fabricar el colorante (fijación en tejidos: *Pullars*).
- Color "malva" de moda (*Emperatriz Eugenia, Reina Victoria*).
- Nuevos colorantes de anilina: **magenta (fucsia)**, Verguin, 1859.
- *Hofmann* y su discípulo *Nicholson*, nueva empresa y colorantes
- 1862, 29 empresas europeas venden tintes derivados del alquitrán.
- 1863, Nueva familia de tintes, colorantes azoicos (**amarillo anilina**), H. Caro en Manchester
- 1866, *von Baeyer* descubrió la estructura del **índigo**, 1880, síntesis, desplazando en 20 años al colorante natural.
- 1869, *Perkin* y *H. Caro* (en Alemania) de forma independiente consiguieron la síntesis de otro colorante natural, la **alizarina**. Se partía de antraceno, también obtenido del alquitrán.
- Se derrumba el negocio de los colorantes naturales. Granza en Francia.
- *Perkin* vende su empresa "*Perkin and Sons*" en 1874. Vuelve a la investigación académica (Reacción de Perkin...).



Perkin (A.S.Cope, 1906)



Los Avances de la Química a lo largo de la Historia - Pedro J. Campos

16

## Colorantes artificiales. Química e industria

- Se empieza a formar la gran industria orgánica alemana a partir de los colorantes y desplazan a británicos y franceses. Tanto a nivel industrial como académico.
- 1863, Fundación en Wuppertal de **Bayer** y en Hösch, cerca de Frankfurt **MLB** (después **Hoescht**). 1865, **BASF** en Ludwigshafen. 1867, **AGFA** cerca de Berlín.
- Aparición de industrias relacionadas en Suiza: **CIBA**, **Geigy**, **Sandoz**.
- 1896: 72% producción mundial de colorantes en Alemania, 13% en Suiza.



Fábrica MLB (Hoechst) en 1863



Producción de índigo en BASF (1890)

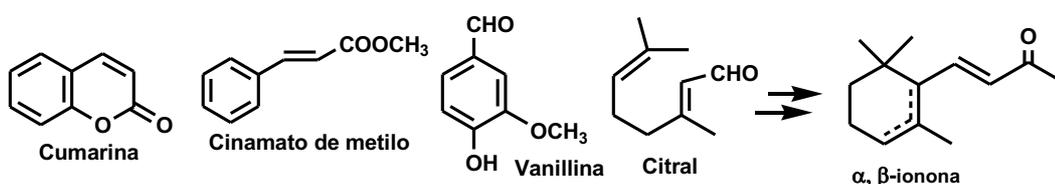
Los Avances de la Química a lo largo de la Historia - Pedro J. Campos

17

## Industria de colorantes

Consecuencias del desarrollo de la industria de colorantes de mitad del s. XIX:

- Modificación de los procedimientos de fabricación de productos de base. Un ejemplo clásico es la fabricación de ácido sulfúrico muy concentrado (fumante) necesario para la síntesis de la alizarina. Puesta a punto el método de contacto que permite sulfúrico más concentrado.
- **Nacimiento de la perfumería sintética.** *Perkin* sintetizó la cumarina (aislada en 1820) y los ésteres del ácido cinámico que se comenzaron a usar en perfumería. Se prepararon los aromas de vainilla (vanillina, 1874, *F. Tiemann*) o de violetas (iononas a partir de citral natural, *P. Krüger*, 1893).
- **Comienzo del desarrollo de la industria farmacéutica**, aprovechando procedimientos de la industria de colorantes e incluso subproductos fabricaciones.



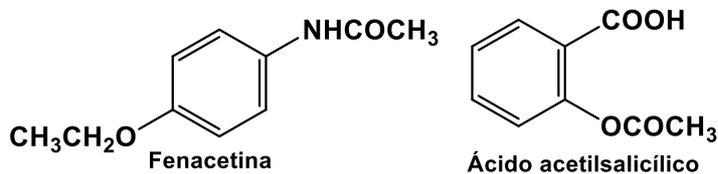
"Fougere Royal" de Houbigant, 1882 (cumarina)

Los Avances de la Química a lo largo de la Historia - Pedro J. Campos

18

## Industria de fármacos de síntesis

- S. XIX Fármacos de procedencia natural (vegetal, herbolarios): quinina, morfina, atropina, estricnina..
- Comienza la anestesia. Óxido nitroso (N<sub>2</sub>O, H. Davy, 1800, odontología 1844), éter (W. Morton, Boston, 1846), cloroformo (parto, 1847).
- Hacia 1870 sólo se fabricaban una decena de fármacos sintéticos.
- Empuje de la industria química orgánica, en especial en Alemania, (colorantes) hizo avanzar esta industria en el último tercio del s. XIX. Empresas como **BASF**, **Kalle** y **LMB** comenzaron a fabricar grandes cantidades de nuevos productos.
- El primer fármaco de síntesis importante fue la *fenacetina* (Bayer, 1885 comercializado como analgésico).
- Ácido salicílico como antirreumático desde 1876, su derivado acetilado, la famosa *aspirina*, preparada en 1893 por *F. Hoffman* (*Gerhardt*, 1853) y comercializada desde 1899 por Bayer.

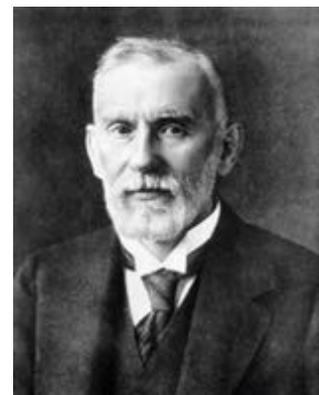
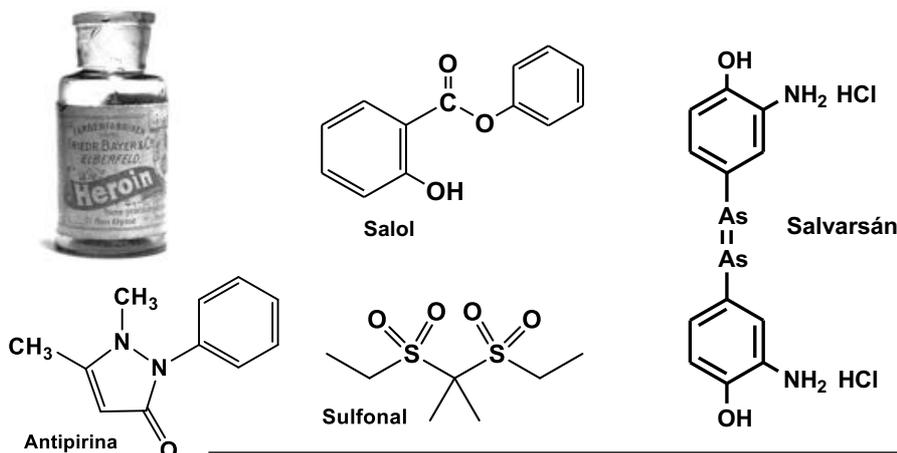


19

Los Avances de la Química a lo largo de la Historia - Pedro J. Campos

## Industria de fármacos de síntesis

- Desde 1886 se comercializan otros analgésicos y antipiréticos: *antifebrina* (acetanilida) y *antipirina* (fenil-dimetil pirazolona, *Knorr*, 1883, Sandoz).
- Otros fármacos: *salol* (salicilato de fenilo, antiséptico, *Nenki*, 1886), *sulfonal* (diel sulfona de acetona, *Baumann*, 1888, hipnótico), derivados de bismuto contra la sífilis.
- 1896 la compañía Bayer registra el nombre y comienza a comercializar *heroína*.
- El primer compuesto capaz de curar una enfermedad infecciosa fue el *salvarsan*, (*Paul Ehrlich*, 1909) y que permitía curar la sífilis.



Paul Ehrlich, 1854-1915

20

Los Avances de la Química a lo largo de la Historia - Pedro J. Campos

# Nuevos materiales

## Aluminio

- 1825, C. Oersted obtiene una pequeña porción de Al impuro. F. Wöhler lo obtiene por reacción de potasio metal sobre  $\text{AlCl}_3$  (1827).
- 1854, Henry S.-C. Deville, optimiza el proceso con Na y obtiene la sal de Al más barata. Pequeña y cara producción de aluminio.
- Exposición Universal, París 1855. Aluminio es una joya!
- Deposición electrolítica de Al: galvanoplastia (1838-41).
- 1886, C.M. Hall y P. Heroult, patentes electrolíticas para fabricar aluminio. Proceso Hall-Herault.
- 1887, C.J. Bayer, método de conversión de bauxita en alúmina.
- 1888, Primeras plantas de producción de Al: Suiza, Francia, USA. 1900, 6700 T.

### Precio Al

- 500 \$/lb 1855
- 40 \$/lb 1859
- 4,0 \$/lb 1886
- 0,15 \$/lb 1900



F. Wöhler (1800-1882)



H. Deville (1818-1881)



P. Herault (1863-1914)



C.M. Hall (1863-1914)

Los Avances de la Química a lo largo de la Historia - Pedro J. Campos

21

## Industria química en el S. XIX

A final del S. XIX Alemania había ganado ampliamente la batalla de la industria química fina (colorantes, fármacos) y asegura su porvenir en todos los campos de la industria química (B. Bensaude-Vicent, 1997)

Esto se pone de manifiesto en las Exposiciones Universales:



Gran Exposición de Londres de 1851. El ser humano ante el progreso y la modernidad, siendo la ciencia la nueva fe. Reino Unido como el país más avanzado de su tiempo



Exposición Universal de París de 1900. Pavellón de Alemania, 2º mayor. "Francia e Inglaterra humilladas por el despliegue del poder alemán" (B. Bensaude-Vicent, 1997)

**LA SOCIEDAD CONFÍA EN LA QUÍMICA  
ES CONSCIENTE DE LOS BENEFICIOS QUE LE APORTA LA CIENCIA  
QUÍMICA**

## **La química está de moda en el S. XIX**

**No habían llegado los grandes desencantos:**

- ✓ **1ª Guerra Mundial: Guerra Química**
- ✓ **Los problemas de contaminación industrial**
- ✓ **Miedo a la ciencia (2ª Guerra Mundial, Átomo, Guerra Fría....)**



**MUCHAS GRACIAS**

# Bibliografía. Libros

1. I. Asimov, "Breve historia de la Química", Alianza, Madrid, 1975
2. A. Avenoz, "Algunos hitos de la síntesis orgánica", Univ. La Rioja, 2009.
3. J.A. Babor, J. Ibarz, "Química General Moderna, 7ª ed.", Marín, 1965.
4. B. Bensaude-Vicent, I. Stengers, "Historia de la química", Addison-Wesley/UAM, Madrid, 1997.
5. W.H. Brock, "Historia de la Química", Alianza Editorial, Madrid, 1998.
6. S. Esteban Santos, "Introducción a la Historia de la Química", UNED Madrid, 2001
7. H. Hudson, "The history of chemistry", Chapman & Hall, New York, 1994.
8. A.J. Ihde, "The Development of Modern Chemistry", Dover, New York, 1984.
9. H.M. Leicester, "Panorama histórico de la química", Alhambra, Madrid, 1967.
10. J. Ordóñez, N. Pérez-Galdós, "El mundo y la química", CSIC, Madrid, 2011.
11. J.R. Partington, "A short history of Chemistry, 3rd ed.", Dover, New York, 1989
12. I. Pellón González, "Un químico ilustrado, Lavoisier", Nivola, Madrid, 2002.
13. J. Read, "Por la alquimia a la química", Aguilar, Madrid, 1960.
14. F. Serratosa, "Khymós", Alhambra, Madrid, 1969.
15. B. Wojtkowiak, "Historia de la Química", Acibia, Zaragoza, 1987.

**VII Escuela de Verano sobre Historia de la Química**  
LAS SOCIEDADES QUÍMICAS EN EL CENTENARIO DE LA FUNDACIÓN DE LA IUPAC  
Logroño, 11 - 13 de julio, 2018



EVHQ, Logroño, julio 2017



VI-EVHQ, Haro, julio 2016

Contacto: [pedro.campos@unirioja.es](mailto:pedro.campos@unirioja.es)  
VI EVHQ (2016): [http://fundacion.unirioja.es/formacion\\_cursos/view/231](http://fundacion.unirioja.es/formacion_cursos/view/231)