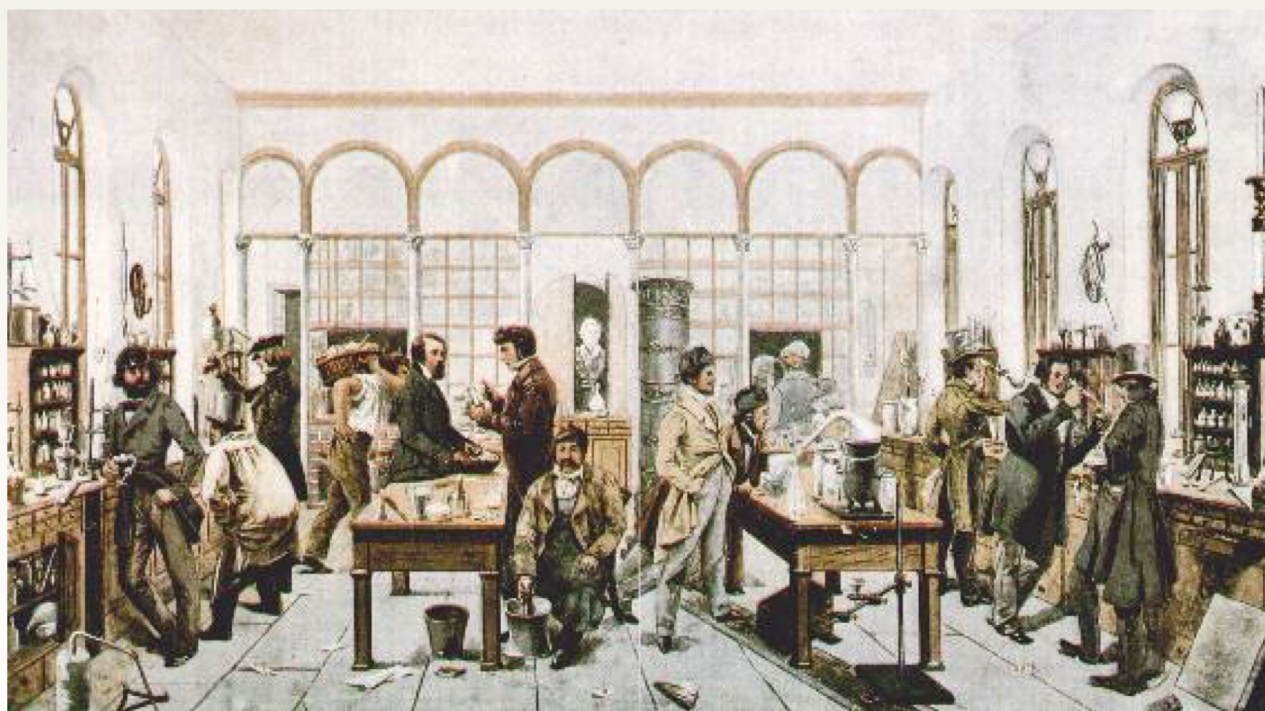




Universidad de Cantabria

Departamento CITIMAC

La química del siglo XVIII y XIX



Dr. Imanol de Pedro del Valle

ERASE UNA VEZ LA



Hasta finales del XVIII no se sabía casi nada acerca de la composición de la materia y lo que sucedía cuando reaccionaban.

Precisamente en esta época se empiezan a enunciar algunas leyes básicas sobre las transformaciones de la materia que culminan con la Teoría Atómica de Dalton

ERASE UNA VEZ LA



los experimentos
con gases en el
laboratorio
empezaban a ser
frecuentes



Humphry Davy (1778-1829) inició la electroquímica. Su fama comenzó cuando experimentó con el gas de la risa cuando trabajaba en Bristol N_2O

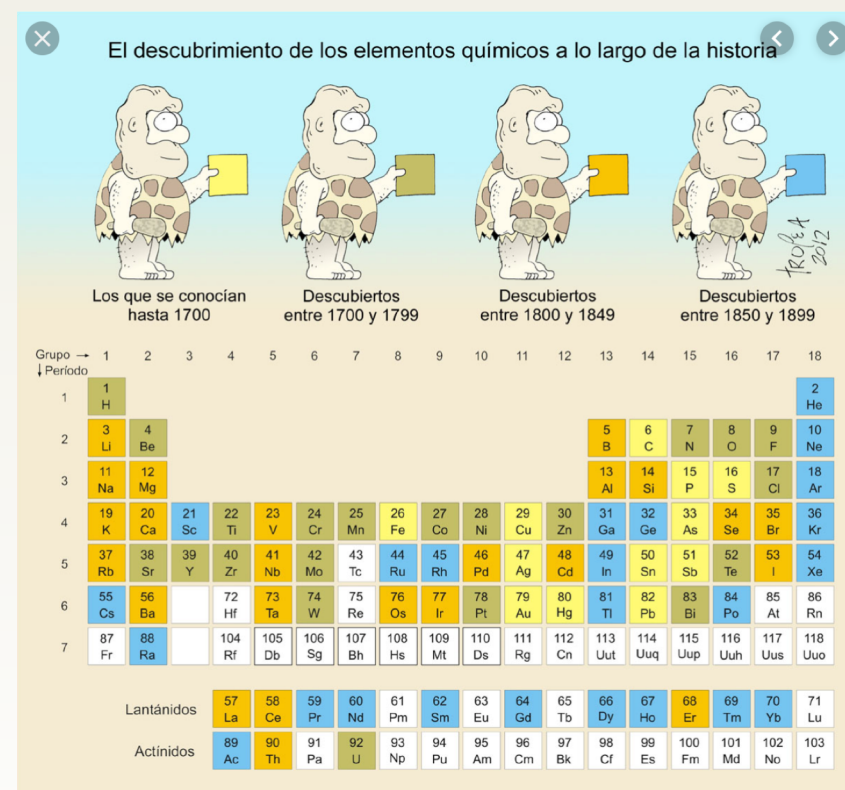
se conocían más de
diez sustancias
gaseosas

y se disponía de técnicas para
realizar medidas de gases con
alguna precisión

ERASE UNA VEZ LA



- En esta misma época, el **método analítico cualitativo y cuantitativo** comenzaba a **rendir sus frutos**.
- El descubrimiento de diferentes elementos químicos, y nuevos compuestos hacía imprescindible la **búsqueda de la composición**.
- **La teoría del flogisto** y las ideas sobre la afinidad química, aunque erróneas, **dominaban la mente de los químicos**.
- Las condiciones habían madurado para el surgimiento de **una nueva hipótesis** que permitiera la explicación de los fenómenos químicos, en especial el **de la combustión**. Esta fue la obra de **Lavoisier**.
- Otra característica de una revolución científico natural, es que **los nuevos conocimientos deben tener un carácter metodológico**, lo que implica una ruptura en el método de investigación y en el sistema lógico del pensamiento naturalista.



ERASE UNA VEZ LA



Robert Boyle (25 de enero de 1627 - Londres, 30 de diciembre de 1691) físico y químico inglés, fue una de las principales figuras que participaron en la emergencia de la ciencia moderna.

Inicio experimentos pioneros acerca de las propiedades de los gases y su visión corpuscular de la materia, base de teorías modernas sobre los elementos químicos .

En 1660, publicó una relación de los trabajos realizados con máquina Boyleana o máquina neumática con el título *New Experiments PhysicoMechanical touching the spring of air and its effects*.

Boyle fue el iniciador de las investigaciones respecto a los cambios en el volumen de un gas como consecuencia de las variaciones en la presión aplicada; **él fue el primer químico que aisló un gas.**

En el campo de la química, Boyle observó que el aire se consume en el proceso de combustión y que los metales ganan peso cuando se oxidan. Reconoció la diferencia entre un compuesto y una mezcla, y formuló su teoría atómica de la materia basándose en sus experimentos de laboratorio.

ERASE UNA VEZ LA



LEY DE BOYLE

Fue descubierta por Robert Boyle en 1662.

Edme Mariotte también llegó a la misma conclusión que Boyle, pero no publicó sus trabajos hasta 1676.

Esta es la razón por la que en muchos libros encontramos esta ley con el nombre de Ley de Boyle y Mariotte.

La ley de Boyle establece que la presión de un gas en un recipiente cerrado es inversamente proporcional al volumen del recipiente, cuando la temperatura es constante.

El volumen es inversamente proporcional a la presión:

Si la presión aumenta, el volumen disminuye.

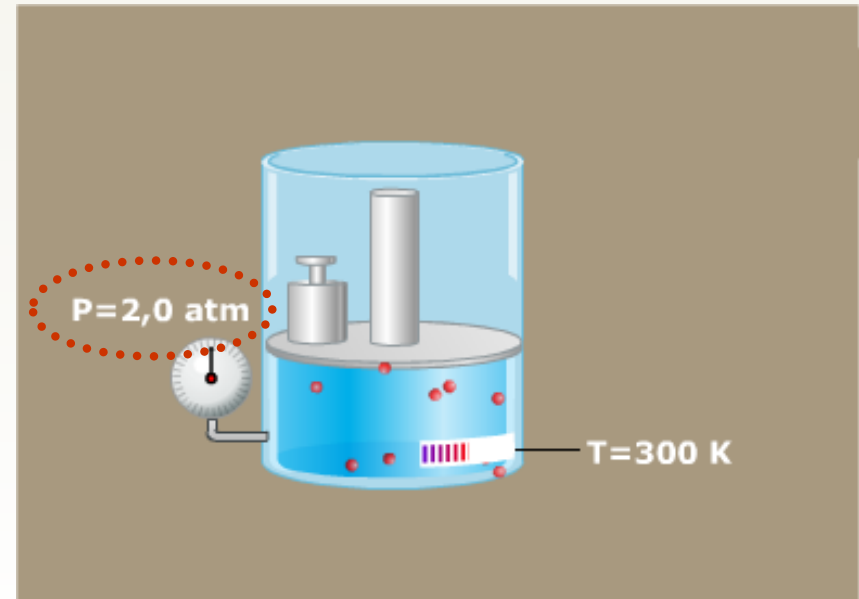
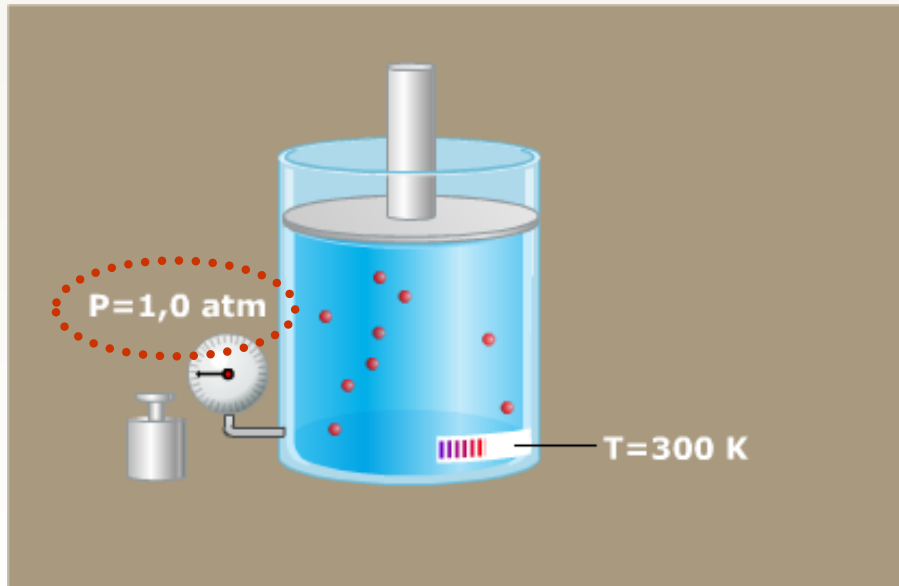
Si la presión disminuye, el volumen aumenta.

Lo que Boyle descubrió es que si la cantidad de gas y la temperatura permanecen constantes, el producto de la presión por el volumen siempre tiene el mismo valor.

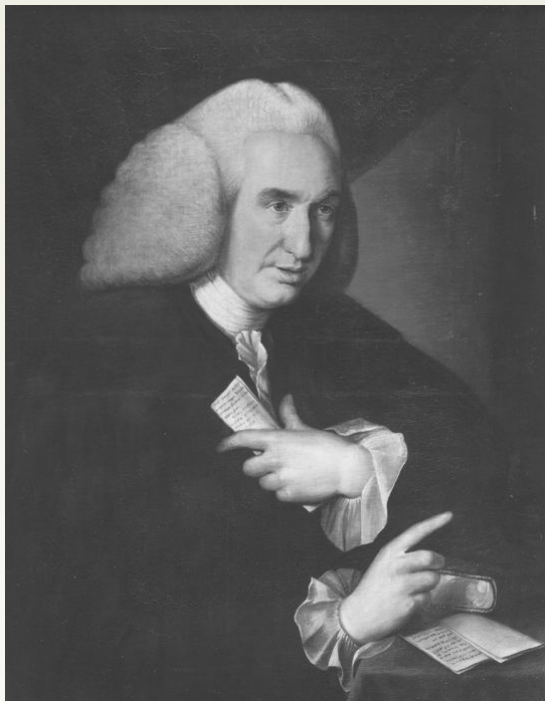
La expresión matemática de esta ley es:

$$P V = k$$

(el producto de la presión por el volumen es constante)



ERASE UNA VEZ LA



William Cullen (1710-1790), primer profesor de Química en Escocia y descubridor del efecto de refrigeración producido por la evaporación de los líquidos, se considera , el introductor de la enseñanza de la química moderna en las islas británicas

ERASE UNA VEZ LA

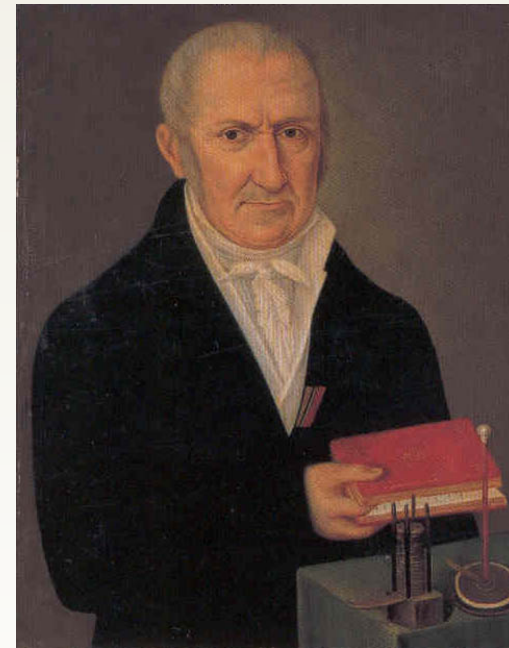


LA PILA

La historia de la pila data de fines del siglo XVIII, cuando dos científicos italianos, Luigi **Galvani** (1737-1798) y Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio **Volta** (1745-1827) plantearon posturas disimiles:

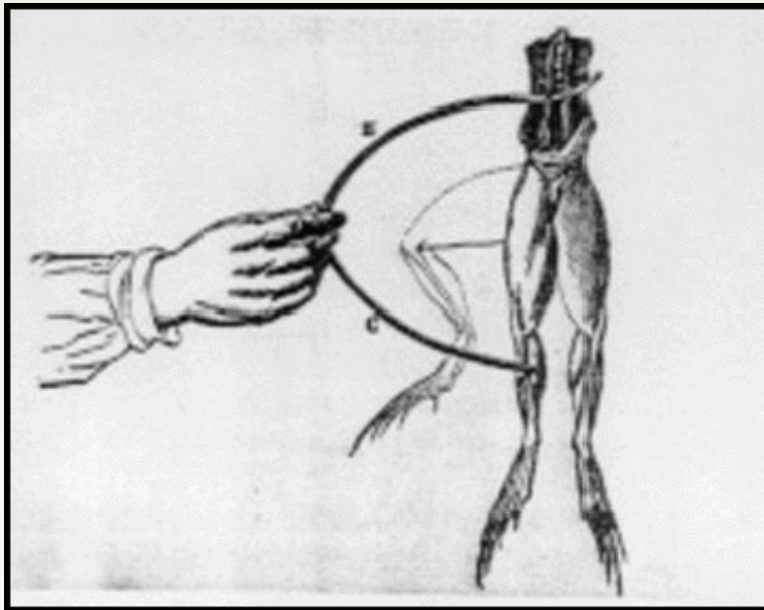


Luigi Galvani
(1737-1798)



**Alessandro Giuseppe
Antonio Anastasio Volta**
(1745-1827)

Galvani, mientras estaba anatomizando una rana notó que la pata de la misma temblaba a pesar de no estar viva. Tras varias pruebas, expuso la teoría que la electricidad provenía de la rana y la denominó electricidad animal.



Volta, en cambio demostró que el temblor muscular no podía producirse a menos que se utilizaran **dos metales diferentes** al tocarla. Sostenía que no era la pata de la rana sino los metales distintos los que causaban el temblor, y llamó a la energía **electricidad de contacto**.

ERASE UNA VEZ LA



LA PILA DE VOLTA

Volta utilizó metales diferentes en un líquido y llevó a cabo un descubrimiento que abrió una nueva rama de la química.

*Había **descubierto la corriente continua.***

Su descubrimiento fue espectacular.

Reproducirlo resultaba sencillo para cualquier científico del mundo.

Volta produjo una gran cantidad de energía, no sólo la necesaria para provocar el temblor en la pata de una rana.

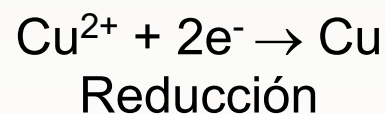
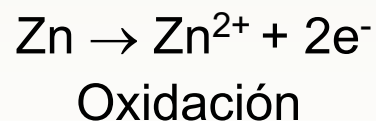
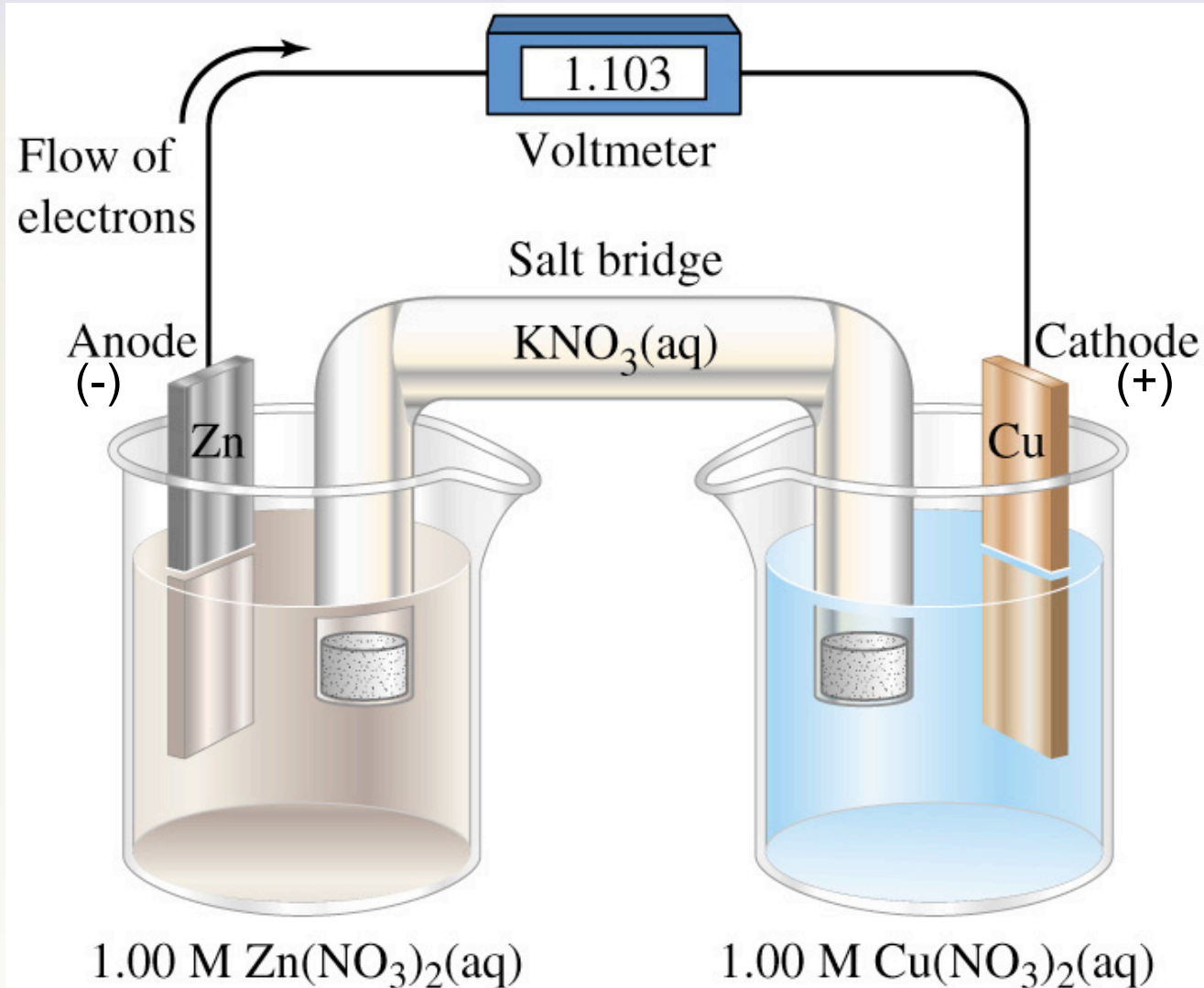


Apiló cierto número de discos de **cobre** y de **cinc** comenzando por cualquiera de los metales alternados, intercalando discos de cartón empapados en una disolución de agua salada. Así formó una columna o “pila”. Al conectar unas tiras metálicas a ambos extremos consiguió obtener chispas.

Hoy sabemos que existe una corriente continua que proviene de las células del individuo. Por ejemplo, el electrocardiograma y el electroencefalograma son mediciones de la electricidad producida por las células del corazón y del cerebro.

Galvani no estaba tan equivocado, después de todo. fue el descubridor del [metano](#).

Pila Daniell



John Frederic Daniell

(1790-1845)

ERASE UNA VEZ LA



- En abril de 1774, Lavoisier repitió los experimentos de Boyle con el objetivo de refutar la hipótesis de que el incremento en peso de los metales durante la calcinación se debía a la incorporación de partículas de fuego, como había supuesto Boyle,
- **Demuestra que el incremento en peso del metal calcinado era igual al peso del aire extra que había penetrado dentro del recipiente una vez abierto.**
- **Lavoisier deduce que la reacción de calcinación era una combinación del metal con la parte ácida del aire. Con este resultado Lavoisier demuestra la Ley de Conservación de la Masa en las reacciones química,** que ya había sido enunciada con anterioridad por Lomonosov, pero cuyo crédito se le atribuye a Lavoisier por la repercusión de sus trabajos.

En 1777, Lavoisier publica su teoría de la combustión, según la cual la combustión y la calcinación, no eran más que reacciones de combinación de las sustancias con el oxígeno.

ERASE UNA VEZ LA



Los trabajos de Lavoisier sienta las bases para la interpretación de las reacciones de combinación, descomposición e intercambio, y define el elemento químico como aquella sustancia que no puede ser producida ni descompuesta a partir de otras. Por supuesto, Lavoisier es incapaz de establecer las diferencias entre el concepto de elemento y el de sustancia simple, lo cual no fue posible hasta el desarrollo de la teoría atómica.

Lavoisier funda la termoquímica, al establecer la ley que lleva su nombre, y según la cual el calor absorbido durante la descomposición de una sustancia es el mismo que el que se desprende en su formación.

Lavoisier, conjuntamente con investigadores de la talla de Guyton de Moirveau., Claude Berthollet y Antoine de Fourcroy, emprenden esta tarea, y en **1787 publican el libro Methode de Nomenclature Chimique (Método de Nomenclatura Química)**. La sistematización de la nomenclatura en función de la composición de los compuestos químicos tuvo una enorme repercusión en la forma de pensar de los químicos, y fue rápidamente aceptada.

Metal + Ácido = Sal + aire inflamable

Cal + Ácido = Sal + agua

Una vez conocida la composición del agua, Lavoisier puede explicar la naturaleza de otras dos reacciones químicas

ERASE UNA VEZ LA



La obra de Lavoisier fue recogida en el texto *Traité élémentaire de chimie*, (Tratado Elemental de Química) publicado en 1789.

1. LEYES PONDERALES.

1789. Ley de Lavoisier de la conservación de la masa.

Lavoisier comprobó que en cualquier reacción química,

la suma de las masas de los
productos que reaccionan

=

la suma de las masas de
los productos obtenidos

En una reacción química, la materia no se crea ni se destruye, tan sólo se transforma.

En una reacción química, la
materia no se crea ni se
destruye, tan sólo se
transforma.

$$E = mc^2$$

ERASE UNA VEZ LA



LA MADRE DE LA QUÍMICA MODERNA, **MARIE LAVOISIER (1758-1836)**

La ciencia estuvo vetada durante siglos a las mujeres. Las que se empeñaron en romper con los moldes patriarcales, utilizaron a menudo su filiación o su matrimonio para conseguir escudriñar los secretos de la naturaleza. Tal fue el caso de Marie Lavoisier, quien encontró en su marido un esposo fiel pero también, y sobre todo, su compañero en la **apasionante tarea de convertir la alquimia en la química moderna.**

Marie sabía varios idiomas que fueron de gran utilidad para traducir algunos de los principales textos de alquimia. Además de realizar las traducciones que su marido utilizaría para avanzar en sus investigaciones, Marie realizó anotaciones propias. La pareja Lavoisier se convirtieron así en los principales protagonistas de la evolución de la alquimia hacia la química moderna.

ERASE UNA VEZ LA



**Joseph-Louis
Proust (1754 - 1826)**

Químico Francés

Escribió memorias sobre la composición de los minerales y diversos compuestos, incluyendo las sales orgánicas, así como una monografía sobre el cobre y el estaño y numerosos trabajos analíticos. Sus análisis fueron los mejores de su tiempo. Estudió la naturaleza de distintos azúcares, especialmente el que creyó exclusivo de la uva (glucosa).

En 1806 formuló la ley de las proporciones definidas, su más importante aportación a la química. Esta ley establece que la proporción en masa con que se combinan los elementos químicos para dar un determinado compuesto es siempre la misma. Cada compuesto químico tiene una composición fija e invariable.

1799. Ley de Proust de las proporciones definidas.

Afirma que:

Cuando dos elementos se combinan para formar un compuesto, lo hacen siempre en proporciones de peso fijas y definidas.



Joseph Louis Proust,
(1754-1826)

La ley de las proporciones definidas constituyó una poderosa arma para los químicos en la búsqueda de la composición.

Importante

La ley de Proust
no impide que
dos o más elementos
se unan
en varias proporciones
para formar varios compuestos

Ejemplo: Oxido de Hierro pueden ser FeO y Fe_2O_3

ERASE UNA VEZ LA



Joseph Louis Gay-Lussac,
(1778-1850)

En 1808, **Gay Lussac** observa que cuando un volumen de oxígeno se une con dos volúmenes de hidrógeno forman dos volúmenes de vapor de agua medidos en las mismas condiciones de presión y temperatura. Esta ley conocida como la ley de los volúmenes de combinación resultó de gran importancia dado el gran interés por las sustancias gaseosas.

Gracias a sus mediciones químicas de precisión y a sus procedimientos exactos de trabajo, logró obtener varios elementos químicos y establecer las bases del análisis volumétrico convirtiéndolo en una disciplina independiente.

En el año 1835 creó un procedimiento para la producción de ácido sulfúrico basado en el empleo de la torre llamada de Gay-Lussac.

ERASE UNA VEZ LA



En 1802, Louis Gay Lussac publica los resultados de sus experimentos, basados en los que Jacques Charles hizo en el 1787. Se considera así al proceso isobárico para la Ley de Charles, y al isovolumétrico para la ley de Gay Lussac.

”los volúmenes de los gases que reaccionan o se forman en una reacción química, guardan entre si una relación numérica sencilla, siempre que todos los gases se midan en las mismas condiciones de presión y temperatura” (Ley de Gay-Lussac).

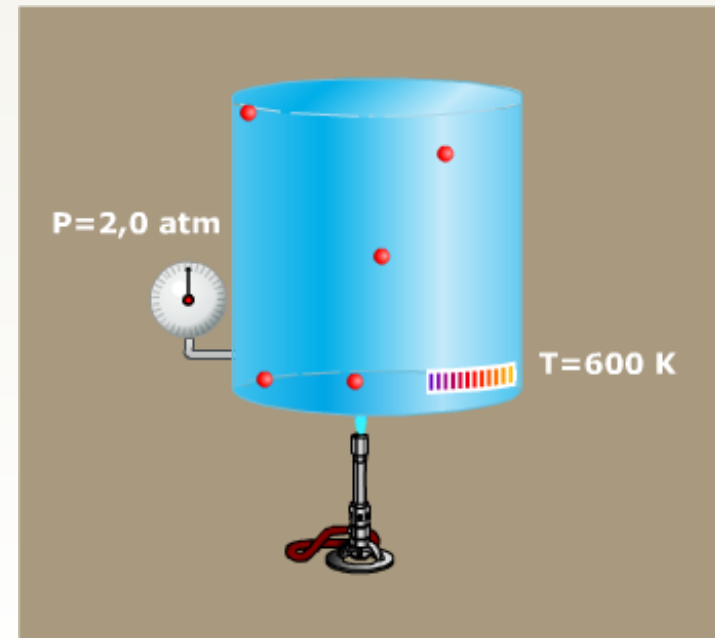
La presión del gas es directamente proporcional a su temperatura:

**Si aumentamos la temperatura, aumentará la presión.
Si disminuimos la temperatura, disminuirá la presión.**

Gay-Lussac descubrió que al aumentar la temperatura las moléculas del gas, el cociente entre la presión y la temperatura siempre tenía el mismo valor:

$$\frac{P}{T} = k$$

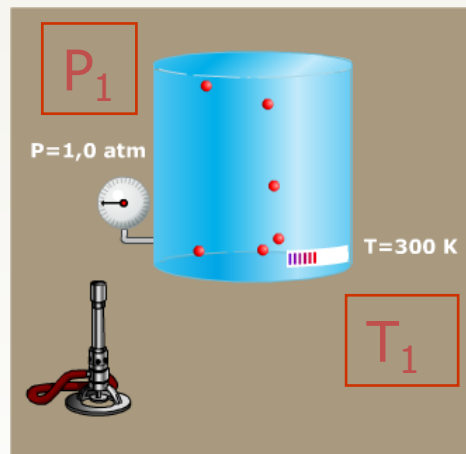
(el cociente entre la presión y la temperatura es constante)



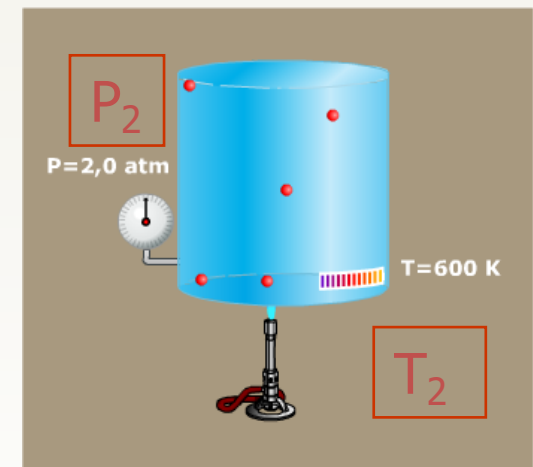
Otra manera de expresar la ley de Gay-Lussac

Supongamos que tenemos un gas que se encuentra a una presión P_1 y a una temperatura T_1 al comienzo del experimento.

Si variamos la temperatura hasta un nuevo valor T_2 , entonces la presión cambiará a P_2 , y se cumplirá:

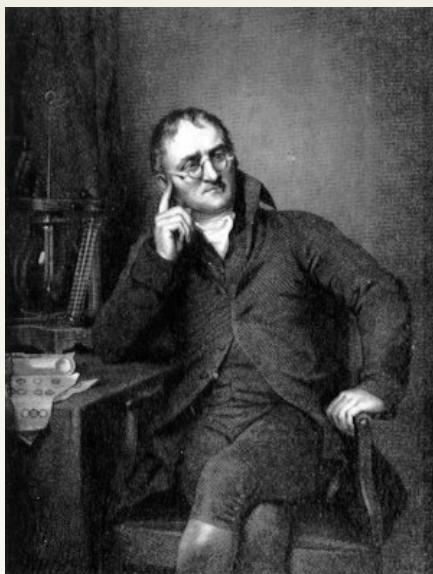


$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$



Esta ley está expresada en función de la temperatura absoluta.
Las temperaturas han de expresarse en Kelvin.

ERASE UNA VEZ LA



John Dalton

1766-1844

John Dalton en sus estudios sobre la meteorología **desarrolló varios instrumentos de medición y propuso por primera vez que el origen de la lluvia se encuentra en el descenso de la temperatura.** En este ámbito estudió también las auroras boreales, y determinó que éstas están relacionadas con el magnetismo de la Tierra

La ley de las presiones parciales fue formulada por él y establece que la presión de una mezcla de gases, que no reaccionan químicamente, es igual a la suma de las presiones parciales que ejercería cada uno de ello si él solo ocupase todo el volumen de la mezcla, sin cambiar la temperatura

En 1805 expuso la teoría atómica en la que se basa la ciencia física moderna.

ELEMENTS			
Hydrogen	1	Strontian	46
Azure	5	Barres	68
Carbon	5	Iron	50
Oxygen	7	Zinc	56
Phosphorus	9	Copper	56
Sulphur	13	Lead	90
Magnesia	20	Silver	190
Lime	22	Gold	190
Soda	28	Platina	190
Potash	40	Mercury	167

TEORÍA ATÓMICA DE DALTON 1808

- 1.- La materia está compuesta por partículas indivisibles, extremadamente pequeñas, denominadas **átomos**.
- 2.- Hay diferentes clases de átomos.
Cada clase posee su tamaño y propiedades características.
- 3.- Cada clase de átomos corresponde a un elemento distinto.
Todos los átomos de un elemento dado son idénticos.
- 4.- Los compuestos químicos puros están constituidos por átomos de distintos elementos combinados entre sí, mediante relaciones sencillas.
- 5.- Las reacciones químicas consisten en la combinación, separación o reordenación de los átomos. Los átomos permanecen inalterados en cualquier transformación.

La teoría atómica no podía explicar la ley de Gay Lussac de los volúmenes de combinación

Ni CH , ni H_2O

según Dalton la combinación de un átomo de hidrógeno y uno de oxígeno daba lugar a una partícula de agua de fórmula HO

Esta idea que llevó a Dalton a rechazar las conclusiones de Gay Lussac, por inexactas

Se debe a Amadeus Avogadro la reconciliación de estos dos hechos

ERASE UNA VEZ LA



Amadeo Avogadro,
(1776-1856)

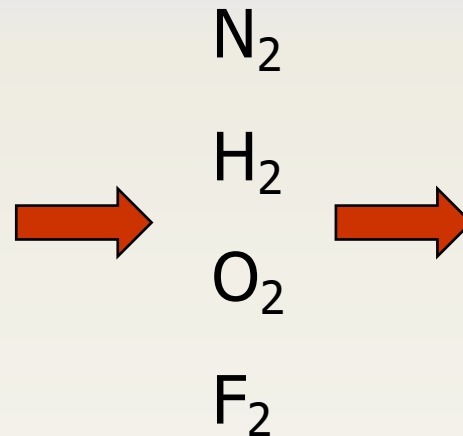
Amadeus Avogadro sugiere, en 1811, que **los gases elementales estaban formados por moléculas diatómicas**, y que en volúmenes iguales de todos los gases, medidos en las mismas condiciones de presión y temperatura existían igual número de moléculas.

Sin embargo, la hipótesis de Avogadro fue rechazada enérgicamente por Berzelius, pues según las ideas acerca de la afinidad química la unión de dos átomos iguales era imposible. Las ideas de Avogadro no fueron reconocida hasta 1860, en el **I Congreso de Química de Karlsruhe**.

Según Avogadro: "Volúmenes iguales de gases, medidos en las mismas condiciones de presión y temperatura, debían contener el mismo número de moléculas".

Este enunciado constituye la famosa
Hipótesis de Avogadro.

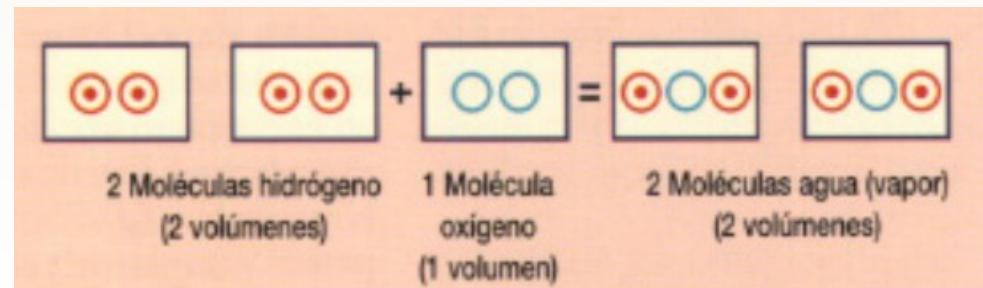
Sabemos que: casi todas las sustancias gaseosas en las condiciones normales del laboratorio son diatómicas.



Con ello, quedan probadas experimentalmente las teorías del célebre químico italiano.

Por ejemplo, si tenemos dos volúmenes iguales, uno de hidrógeno y otro de oxígeno, bajo las mismas condiciones de temperatura y presión, de acuerdo con Avogadro tendrán el mismo número de moléculas. Si ponemos esos gases en dos pequeños tanques iguales, que inicialmente estaban al vacío (comprimiéndolos); el aumento de peso del tanque con oxígeno entre el aumento de peso del tanque con hidrógeno, nos dará el peso molecular del oxígeno en unidades del peso molecular del hidrógeno. El resultado obtenido es 16, o sea que la molécula de oxígeno pesa dieciséis veces más que la de hidrógeno.

Excepto en los gases nobles: las moléculas de los elementos simples están formadas por dos o más átomos del elemento.



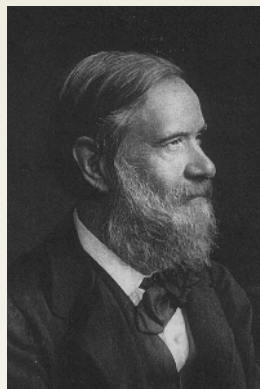
AVOGADRO (1811)



- ¿Molécula?
- No era conocido
- No tenía datos experimentales para apoyar su hipótesis
- Era un teórico

↓
- No ayudó a su credibilidad

CANNIZZARO (1861)



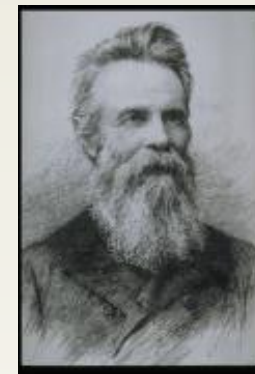
-1860 Congreso de Karlsruhe prueba experimentalmente la Ley de Avogadro

Determina pesos moleculares exactos

-Diferencia entre los átomos y las moléculas

-Base de cálculos químicos: los pesos atómicos y moleculares.

LOSCHMIDT (1875)



-Calcula el valor del número de Avogadro por primera vez

-Inicialmente llamado número de Loschmidt.

-Estimaciones no demasiado exactas.

-Siglo XIX otros científicos mejoraron en la exactitud del valor del número de Avogadro.

CONCEPTO DE MOL.

Número de Avogadro.

El término *mol* proviene del latín *moles*, que significa
"una masa"

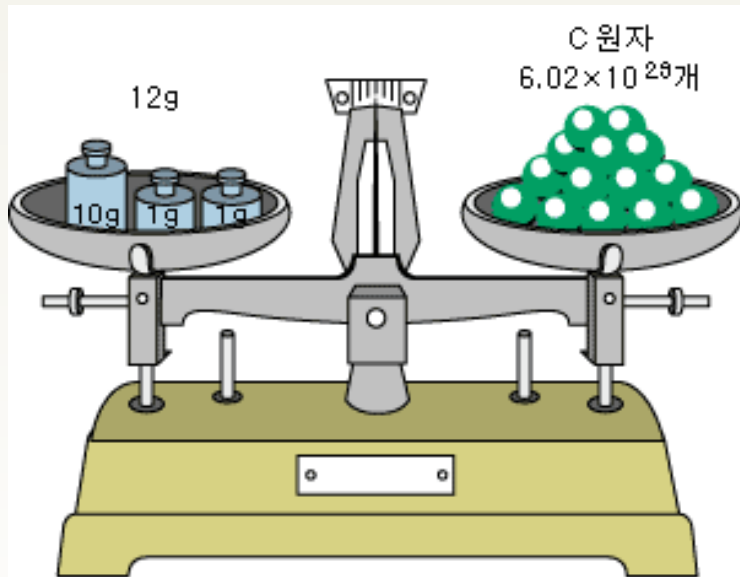
El término *molécula* es la forma diminutiva y significa
"una masa pequeña"

EL MOL

Mediante diversos experimentos científicos se ha determinado que el número de átomos que hay en 12g de ^{12}C es $6.0221367 \cdot 10^{23}$



Este número recibe el nombre de **número de Avogadro**



El número de Avogadro es tan grande que es difícil imaginarlo. Si esparciéramos $6.02 \cdot 10^{23}$ canicas sobre toda la superficie terrestre, iformaríamos una capa de casi 5Km de espesor!

ERASE UNA VEZ LA



Jöns Jacob Berzelius fue el primer analista del Siglo XIX. Llevo a cabo con la mayor **precisión** un número enorme de análisis, Hay que atribuirle el **descubrimiento de varios elementos** como el cerio en 1807, selenio 1817 y torio en 1829. Sus alumnos descubrieron otros dos elementos: en 1817 Johann August Arfvedson descubre el litio, y en 1830 Nils Gabriel Sefström descubre el vanadio.

Berzelius fue quién propuso los nombres de litio y vanadio, así como el de sodio. **Fue el primer químico que aisló el silicio (en 1823), el circonio (en 1824), el torio (en 1828) y el titanio.**

Fue prácticamente el creador de la química orgánica. Introdujo las nociones y las palabras alotropía, catálisis, isomería, halógeno, radical orgánico y proteína. Tan filósofo como experimentador, consolidó la teoría atomística así como la de las proporciones químicas; inventó e hizo aceptar universalmente fórmulas químicas análogas a las fórmulas algebraicas. Para explicar los fenómenos adoptó la célebre teoría del dualismo electro-químico, y con esta teoría llevó a cabo muchas reformas en la nomenclatura y en la clasificación

El actual sistema de notación química se adoptó gracias a Berzelius, que fue quien lo propuso en 1813. Berzelius fue uno de los primeros que publicó una tabla de las masas moleculares y atómicas con exactitud aceptable.

ERASE UNA VEZ LA



Carl Wilhelm Scheele

El desarrollo de la minería y la mineralogía condicionó el surgimiento de diferentes Escuelas de químicos que a lo largo de este siglo realizara numerosos aportes en el análisis de minerales, en la comprensión y gobierno de los procesos de su reducción, **enterrando definitivamente el ideal alquimista de transformar metales nobles en oro.**

Toda la práctica de la especie humana anterior al siglo XVIII había producido el hallazgo de 13 elementos químicos, entre ellos nueve metales típicos. La expansión de los conocimientos químicos significó en esta centuria sumar trece elementos al repertorio de los metales. **En poco más de cincuenta años se superaría el número de metales descubiertos por más de seis siglos de infructuosa búsqueda alquimista.** Con el paso del tiempo, estos metales se emplearían en la fabricación de materiales estratégicos para el avance tecnológico.

El más notable representante de la generación de químicos suecos del siglo XVIII y campeón absoluto en la lid de los descubrimientos de elementos de esta centuria fue Carl W. Scheele (1742-1786). En 1770 estableció contacto con el líder de los químicos suecos de la época T.O. Bergman (1735- 1784) y recibió su ayuda pero nunca cursó estudios formales de Química. No obstante **Scheele se convirtió en uno de los más grandes químicos experimentales de todos los tiempos tomando parte en el hallazgo de nuevas sustancias entre las que se encuentran los compuestos del cloro, flúor, manganeso, bario, molibdeno, wolframio y oxígeno.**



- **Alfred Bernhard Nobel** fue un inventor y químico sueco, famoso principalmente por la invención de la dinamita y por los premios que llevan su nombre.



- Regresó a Suecia en 1863, completando allí las investigaciones que había iniciado en el campo de los explosivos: en 1863 consiguió controlar mediante un detonador las explosiones de la nitroglicerina.

ERASE UNA VEZ LA

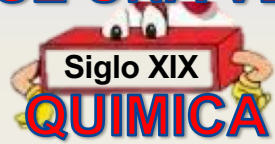


- En 1865 perfeccionó el sistema con un detonador de mercurio; y en 1867 consiguió la dinamita, un explosivo plástico resultante de absorber la nitroglicerina en un material sólido poroso.



- Con lo que se reducían los riesgos de accidente (las explosiones accidentales de la nitroglicerina, en una de las cuales había muerto su propio hermano Emilio Nobel y otras cuatro personas, habían despertado fuertes críticas contra Nobel y sus fábricas).

ERASE UNA VEZ LA

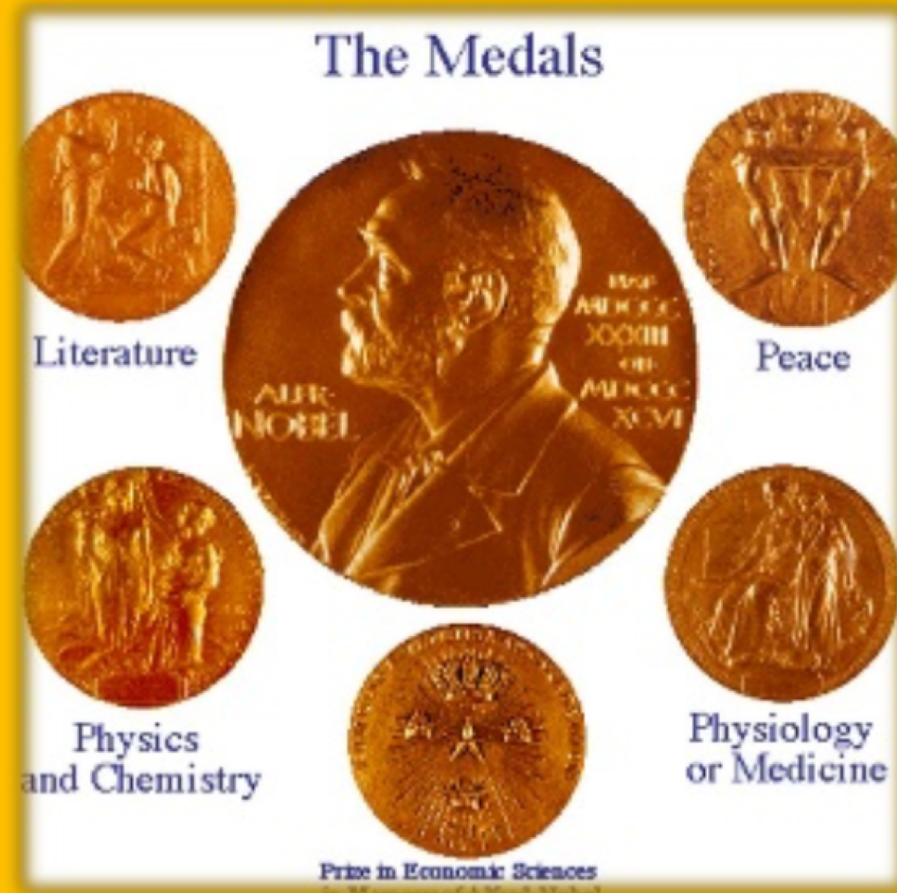


- Sus productos fueron de enorme importancia para la construcción, la minería y la ingeniería, pero también para la industria militar. Con ellos puso los cimientos de una fortuna, que acrecentó con la inversión en pozos de petróleo en el Cáucaso.



- Por todo lo anterior, Nobel acumuló una enorme riqueza, pero también cierto complejo de culpa por el mal y la destrucción que sus inventos pudieran haber causado a la Humanidad en los campos de batalla.

ERASE UNA VEZ LA



- En su testamento firmado el 27 de noviembre de 1895 en el Club Sueco-Noruego de París, Nobel instaura con su fortuna un fondo con el que se premiaría a los mejores exponentes en:

ERASE UNA VEZ LA



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

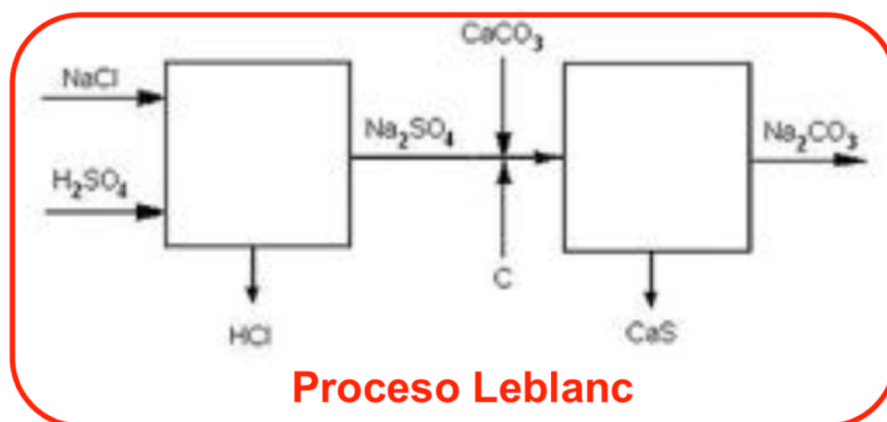
Comienza la “Edad de la Química”

El problema de los álcalis (carbonatos)

Potasa, ceniza de madera

Sosa, a partir de barrilla (España, cenizas 20-33% Na_2CO_3)

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



**Sosa
artificial**



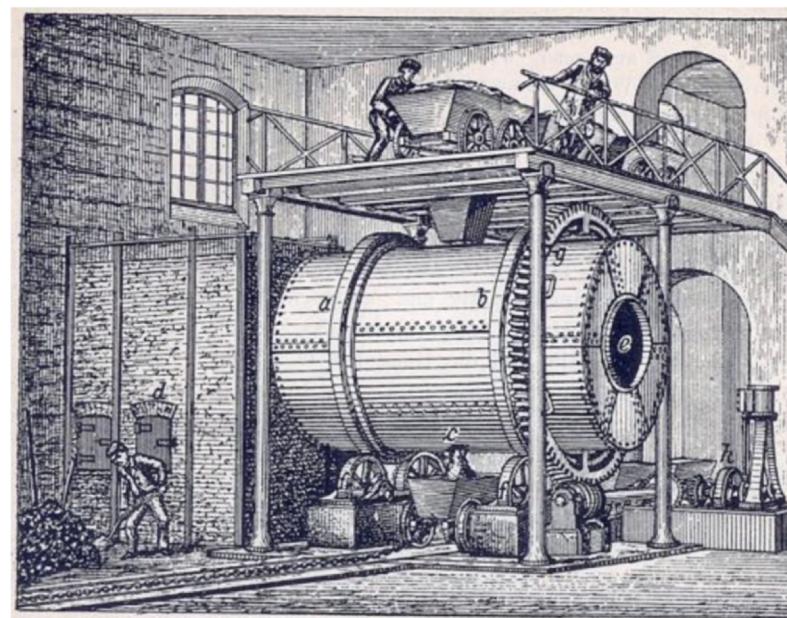
Barrilla (*Salsola soda*)



Nicolas Leblanc (1742-1806)
Estatua en París

El hidróxido de sodio **se usa para** fabricar jabones, crayón, papel, explosivos, pinturas y productos de petróleo. También **se usa** en el procesamiento de textiles de algodón, lavandería y blanqueado, revestimiento de óxidos, galvanoplastia y extracción electrolítica.

- Primer sistema técnico de Industria Química. Aprovechamiento subproductos, $\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2$, $\text{CaS} \rightarrow \text{S}$ (1880). Fábrica de sulfúrico.



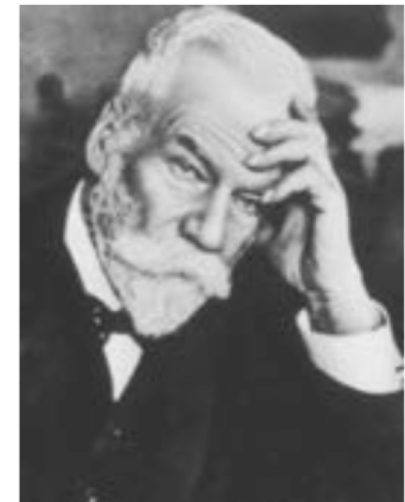
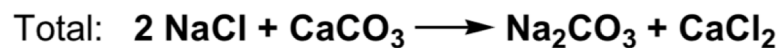
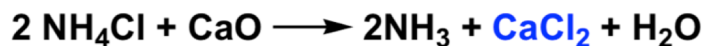
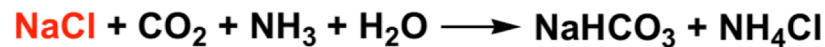
El problema de los álcalis (carbonatos)

Problemas del Proceso Leblanc

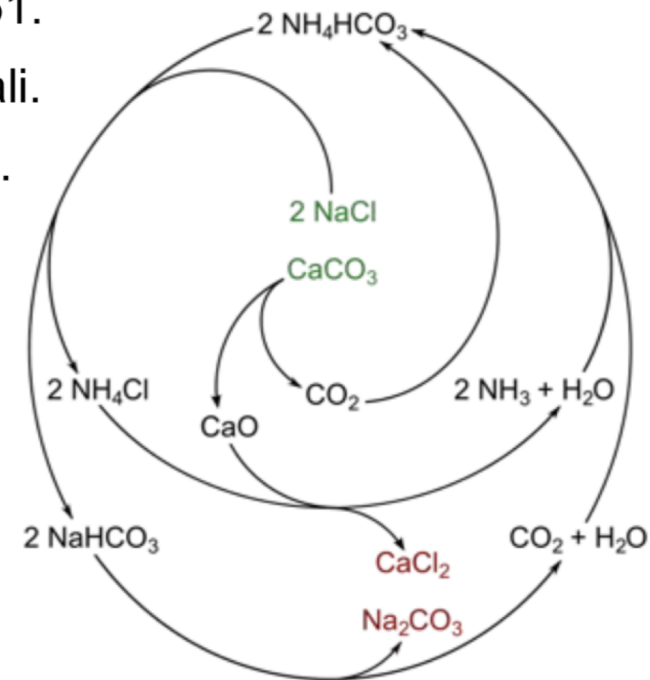
- Iniciales: patente Leblanc, abastecimiento sulfúrico, impuesto de la sal.
- Problemas contaminación: HCl, CaS (H₂S).
- Leyes contra la contaminación de las plantas de sosa.

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.



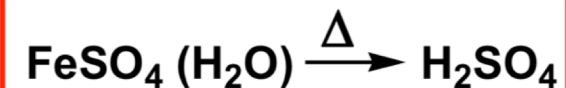
Ernest Solvay (1838-1922)



El carbonato de sodio es usado en la fundición del acero. En la fabricación de detergentes, para regular el pH de diferentes soluciones como aguas de la industria. Cerámica, jabones, limpiadores, ablandador de aguas duras, refinación de petróleos, producción de aluminio, textiles, pulpa y papel. Preparación de productos farmacéuticos...

Ácido sulfúrico

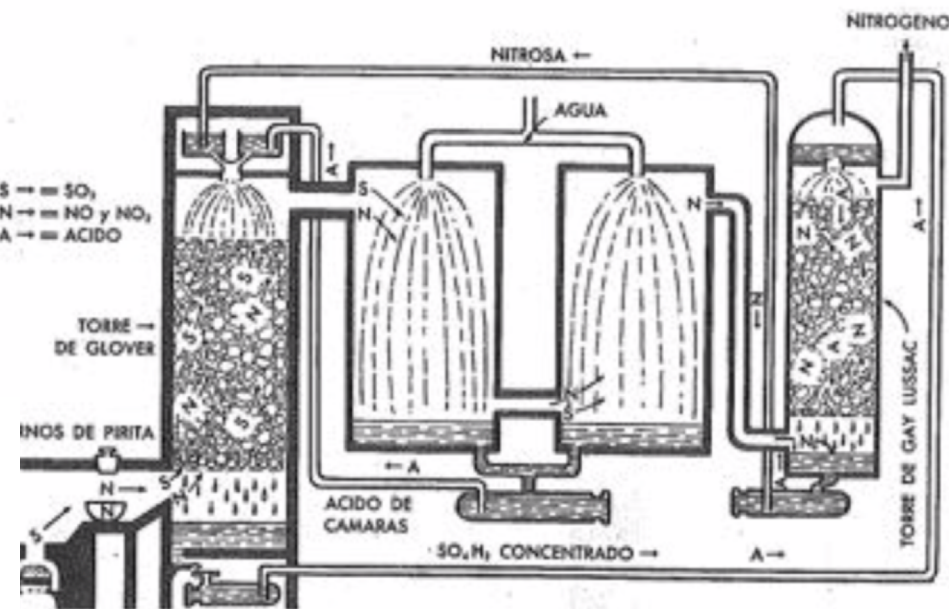
- ❖ Conocido desde la antigüedad (“aceite de vitriolo”). Hasta S. XVI por destilación del “vitriolo verde”.
- ❖ J.R. Glauber (s. XVII), quema de azufre y nitro. El SO_3 producía sulfúrico diluido.
- ❖ J. Roebuck, U.K., 1746, *cámaras de plomo*.
- ❖ Mejoras del método de cámaras. Quema S exterior (1793), 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_2O_5 , 1913).



La industria que más utiliza el **ácido sulfúrico** es la de los fertilizantes. Otras **aplicaciones** importantes se encuentran en la refinación del petróleo, producción de pigmentos, tratamiento del acero, extracción de metales no ferrosos, manufactura de explosivos, detergentes, plásticos y fibras.

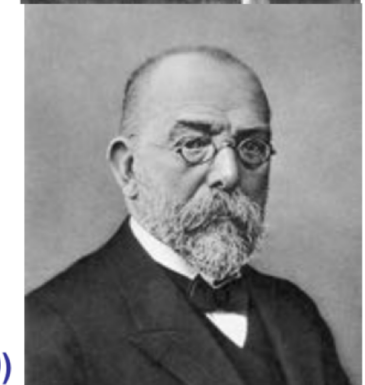
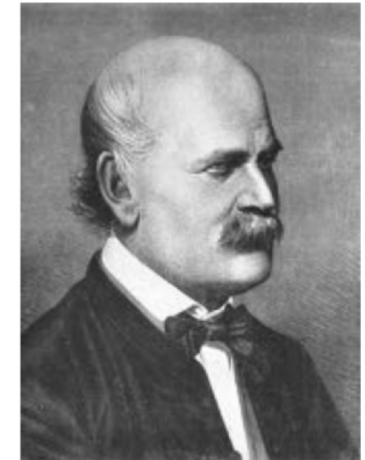


Agentes blanqueantes. Cloro

- El desarrollo de la industria textil exige sustancias que blanqueen los tejidos. Tradicionalmente se blanqueaba la ropa al sol, ayudado por ácidos diluídos 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.**



Claude L. Berthollet (1748-1822)



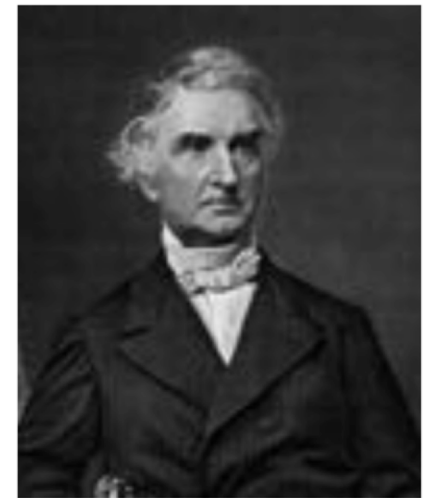
Robert Koch (1843-1910)

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



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: $\sim 30\text{ m}^3$ [H_2 , CH_4 , CO , C_2H_4 , N_2 , CO_2]
- Coque: 500-700 Kg
- Amoniaco: 1-3 Kg
- Volátiles: 10-15 l
- Alquitrán: 30-60 Kg



Pall-Mall, Londres, 1809

Fábrica de gas, Bilbao, 1844

Gasómetro de Madrid, 1847

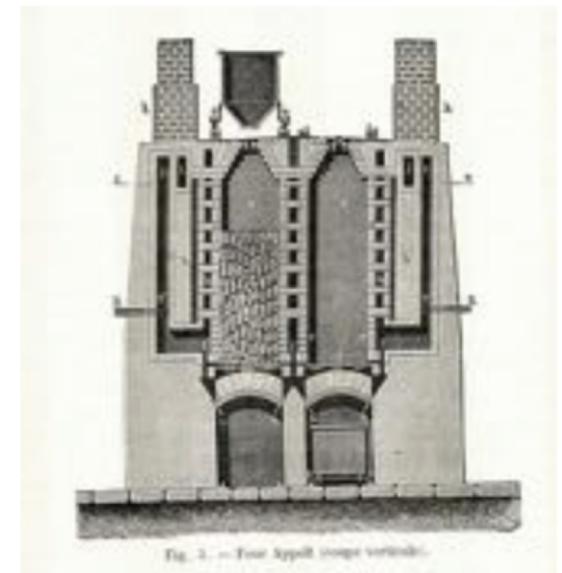


Industrias derivadas del carbón

- ❖ **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 amoniacales, no se consigue éxito.
 - Reacción con ácido sulfúrico para obtener sulfato amónico (abono)



Horno de coque (colmena) , Gran Bretaña, 1879



Horno Appolt, Ledebur, 1895

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 $\Rightarrow$ 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



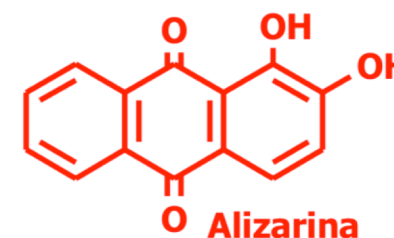
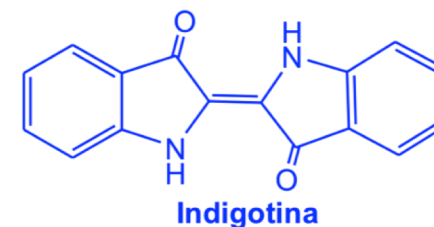
Fábrica de añil en Bihar (India), W. Simpson, 1863

Colorantes artificiales. Química e industria

- Perkin patentó 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)



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

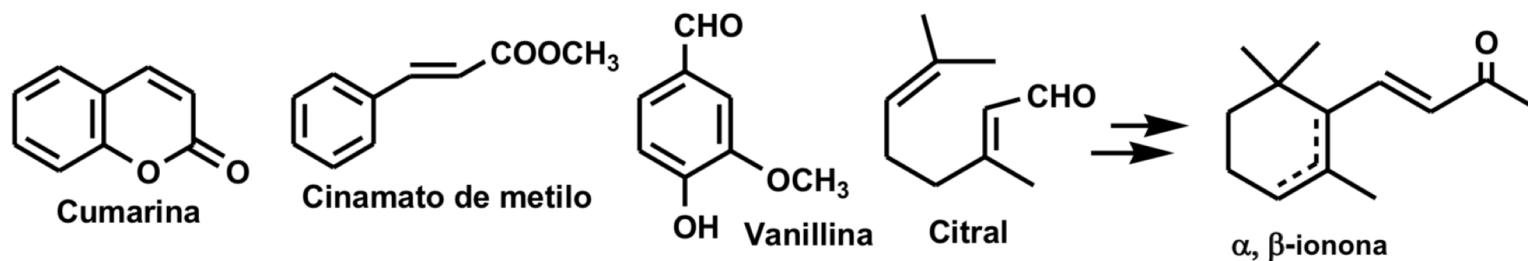


Producción de índigo en BASF (1890)

Industria de colorantes

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

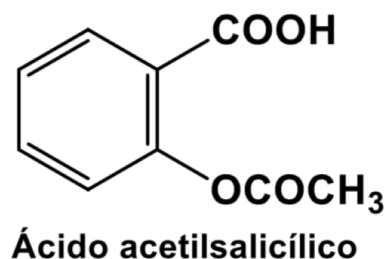
- Modificación de los procedimientos de fabricación de productos de base. Un ejemplo clásico es la fabricación de ác. sulfúrico muy concentrado (fumante) necesario para la síntesis de la alizarina. Puesta a punto el método de contacto que permite sulfúrico más concentrado.
- **Nacimiento de la perfumería sintética.** *Perkin* sintetizó la cumarina (aislada en 1820) y los ésteres del ac. 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)

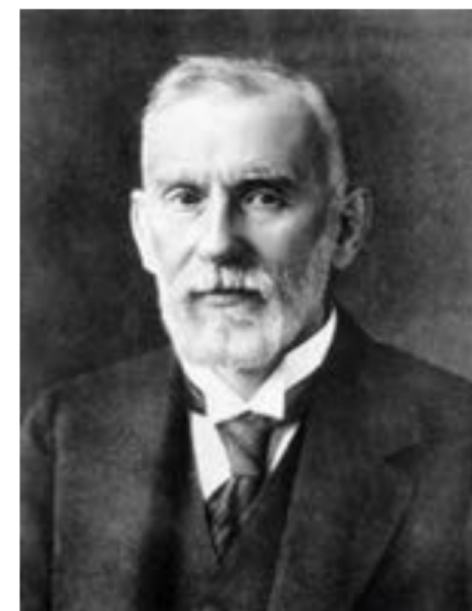
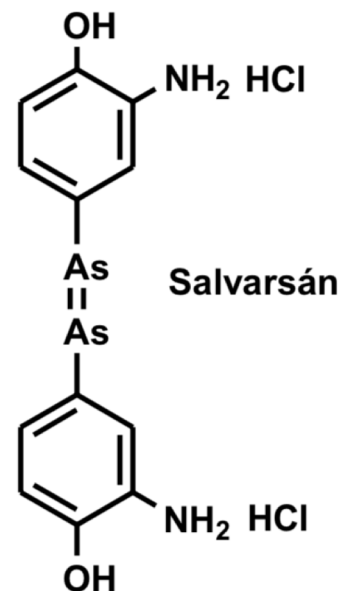
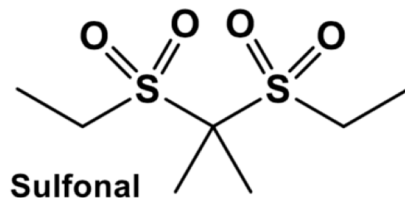
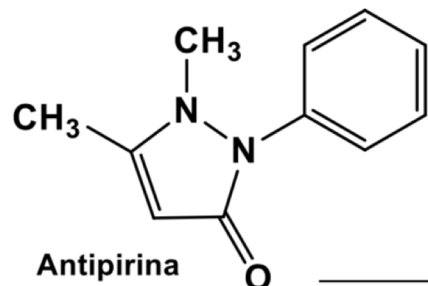
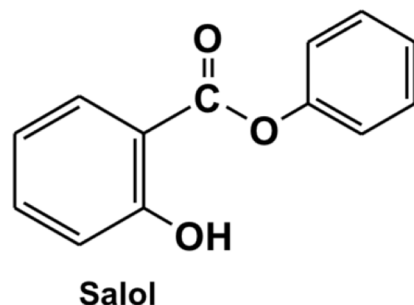
Industria de fármacos de síntesis

- S. XIX Fármacos de procedencia natural (vegetal, herbolarios): quinina, morfina, atropina, estricnina..
- Comienza la anestesia. Óxido nitroso (N_2O , 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.



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* (dietil 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

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)