

## LA DOTACIÓN DE MATERIAL EN LOS LABORATORIOS DE QUÍMICA SEGÚN TEXTOS DEL SIGLO XIX. EL CASO DEL OZONO (1846-1875)

**Inés Pellón González**

Escuela Superior de la Marina Civil de Bilbao. Universidad del País Vasco (UPV/EHU)

Palabras clave: Historia de la Química, siglo XIX, España, instrumentos químicos, ozono

The equipment of the chemical laboratories in the nineteenth century. The case of ozone (1846-1875)

*Summary: One of the most interesting aspects in the History of Chemistry is the study of the equipment used by the chemical researchers in their laboratories. The quality and accuracy of these equipments progressively improved all along the nineteenth century. The purpose of this paper is to describe the equipment used in the Spanish chemical laboratories as it is described in some Spanish chemical textbooks. Compelled to limit this work to a few pages, the study is focused on the methodology used in the analysis and in the synthesis of ozone.*

*Key words: History of Chemistry, 19th. century, Spain, chemical instruments, ozone.*

### 1. Introducción

Uno de los aspectos más interesantes de la historia de la química es el estudio del material que utilizaron los científicos en los laboratorios para realizar sus investigaciones, material que fue mejorando progresivamente en calidad y precisión a lo largo del siglo XIX. Para describir los aparatos empleados por algunos químicos españoles decimonónicos, objetivo de este trabajo, se han utilizado los reflejados en sus libros, al no haber sido posible acceder, de momento, a ningún utensilio original. Debido al escaso espacio disponible, este estudio se ha centrado en los métodos de análisis y síntesis de una sustancia muy especial: el ozono.

Como un científico español, Ramón Torres Muñoz de Luna<sup>1</sup>, publicó en 1863 un método propio para obtener ozono (*Anales de Química del Instituto de Francia*, Junio de 1863), se comenzó analizando la 3ª edición de sus *Lecciones* (Torres, 1872). Este texto ha

<sup>1</sup> Madrid, 8-11-1822; ¿Málaga?, 10-11-1890. Archivo General de la Administración, Sección de Educación y Ciencia [A.G.A.(E.C.)], caja 16.846. Más información sobre él en Pellón, (1997).

sido el punto de partida y el modelo de comparación con otras obras, que se han limitado al intervalo 1846-1875 (Montells, 1846 y Sáez, 1875). La primera es el texto español al que se ha podido acceder más cercano a 1840, fecha de la publicación del descubrimiento del ozono por Christian Friedrich Schönbein (Metzingen, Württemberg, 18-10-1799, Baden-Baden, 29-8-1868)<sup>2</sup> y la segunda, es el primero que contiene la fórmula correcta de dicho elemento ( $O_3$ ).

## 2. El ozono. Historia de su reconocimiento como un gas nuevo

El ozono producido en los relámpagos de las tormentas («olor sulfuroso») ya fue mencionado por Homero (~850 a.c.) en sus escritos como uno de los primeros fenómenos eléctricos conocidos en la antigüedad (Partington, vol. IV, 1964: 3). Muchos siglos después, Robert Boyle, (Lismore Castle, Irlanda, ?-?-1627, Londres, ?-?-1691), al exponer fósforo al aire durante un cierto tiempo, observó que se desprendía un olor fuerte para él desconocido, que se debía al ozono. A partir de entonces su peculiar aroma fue apreciado por numerosos científicos, aunque fue Schönbein el primero que reconoció que se debía a la formación de un nuevo gas, al que llamó «ozono» en 1840, según el verbo griego asociado al concepto «oler», tal y como le sugirió Wilhelm Vischer, profesor de dicha lengua en Basilea. Schönbein realizó numerosos experimentos encaminados a descubrir su estructura, tarea que no fue fácil, y que le llevó a obtener algunas conclusiones erróneas. Así, en 1854 sugirió que además del oxígeno ordinario existía una forma «ozonizada» de éste, que creyó que se encontraba en el peróxido de hidrógeno. Supuso que además del oxígeno ordinario inactivo existían dos «modalidades» activas de éste con un carácter electropositivo o electronegativo en el sentido de Jöns Jacob Berzelius (Väversunda, 20-8-1779, Estocolmo, 7-8-1848). Llamó «antozono» a la forma positiva en 1858, y creyó que existía en el peróxido de hidrógeno, en los superóxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos, y en la trementina oxigenada, mientras que el ozono estaba presente en los superóxidos de manganeso, permanganatos, ácido crómico e hipocloritos. Pensó que el «oxígeno ozonizado» obtenido al hacer reaccionar el ácido sulfúrico concentrado con el peróxido de bario por Auguste Houzeau (El-boeuf, Seine inferieur, 2 de marzo de 1829 – ?), contenía «antozono», porque el olor desagradable era diferente del que presentaba el ozono. Para Schönbein, el ozono y el antozono eran modalidades del oxígeno, y tenía una vaga idea de que se combinaban para formar oxígeno ordinario. En realidad, todas las reacciones que él asignó al antozono eran debidas al peróxido de hidrógeno. Una vez reconocida su originalidad, el ozono fue ampliamente estudiado con el objetivo de encontrar una representación para su molécula. Esta fue descubierta en 1860 por Thomas Andrews (Belfast, 19-12-1813, 26-11-1885) y por P.G. Tait, quienes demostraron que el ozono era una modificación del oxígeno (Partington, vol. IV, 1964: 268; 446). A partir de este momento, sólo fue cuestión de tiempo deducir la que hoy consideramos auténtica estructura del ozono.

<sup>2</sup> Todas los datos biográficos están tomados de Partington, (1961-1970).

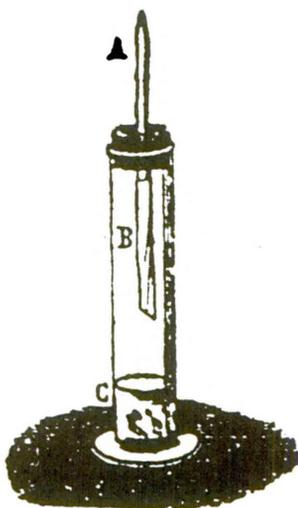


Figura 1. Método de Houzeau para obtener ozono (Torres, 1872: 115)

### 3. El ozono en los libros de texto españoles del siglo XIX

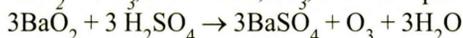
Ya se ha indicado que el punto de partida ha sido la 3ª edición del texto de Torres (1872), que en ese momento era catedrático de *Química General* en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid. En dicho texto describe la historia de su descubrimiento, y se adhiere a la opinión de Berzelius y otros químicos, quienes creían que era un estado alotrópico del oxígeno, y no un cuerpo nuevo. Describe los siguientes métodos para producirlo (Torres, 1872: 113-127).

#### 3.1. Reacciones químicas: Método de Houzeau: A partir de «sobreóxido de bario<sup>3</sup> y ácido sulfúrico, según el siguiente montaje que aparece en la figura 1.

En una *Campana con pie* (C), que contiene peróxido de bario, se introduce ácido sulfúrico concentrado, y se suspende un poco de *papel* (B) preparado con una mezcla de yoduro potásico y almidón, sujeto a un *tubo de vidrio* (A) ajustado a un corcho que tape la campana. Al cabo de unos instantes el papel se vuelve azul-violeta debido al ozono, y la reacción producida es la siguiente:

«Sobreóxido de bario + ác. sulfúrico concentrado – sulfato bórico + ozono»

$BaO_2 + SO_3, HO = BaO, SO_3, HO + O^*$  que actualmente sería:



[1]

<sup>3</sup> El actual peróxido de bario,  $BaO_2$ .

El ozono producido reaccionaba con el yoduro potásico del papel (B) de acuerdo con la ecuación (Cotton, 1979: 347):  $O_3 + 2KI + H_2O \rightarrow I_2 + 2KOH + O_2$  [2]

El iodo generado formaba yoduro de almidón de color azul, y se consideraba la prueba definitiva de la formación del ozono.

3.2. *Reacciones químicas: Método de Schönbein: La oxidación del fósforo blanco por el aire húmedo origina luminiscencia y ozono (Pascal, 1960, tomo XIII: 276) (figura 2).*

El proceso consistía en sumergir varios fragmentos de fósforo en el agua contenida en un *Matraz* (A), que en su tapón tenía un *Tubo* (B) casi capilar y un *Aparatito de loción*<sup>4</sup> (C) que trasvasaba los gases formados a un recipiente (D), lleno de *Líquido ozonoscópico* (disolución de yoduro potásico y engrudo de almidón en agua). Después de cierto tiempo, se abría la llave (F) del *frasco aspirador* (E), y a la vez que salía el líquido, el aire ozonizado pasaba a través del Aparatito de loción (C) y luego a la *campana* (D), donde, al actuar el ozono sobre el yoduro potásico según la reacción [2], se reconocía por el azul del yoduro de almidón.

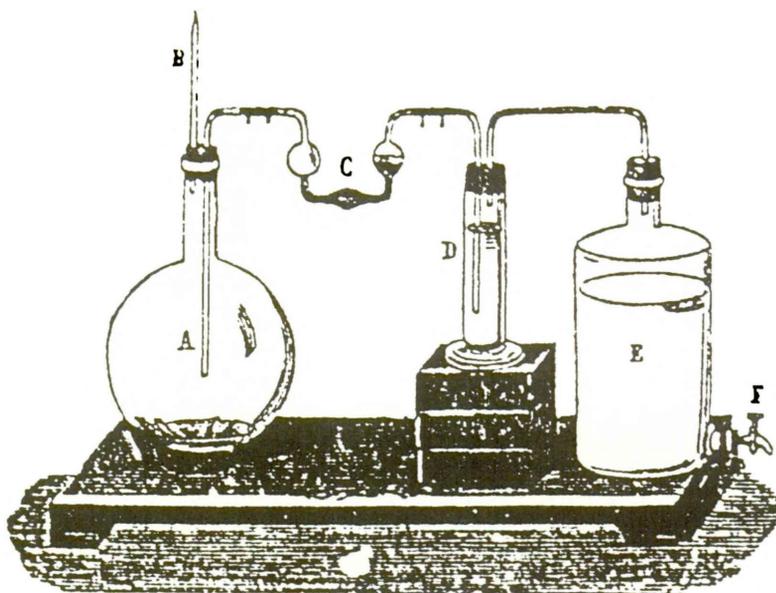


Figura 2. Método de Schönbein para obtener ozono (Torres, 1872: 116)

<sup>4</sup> Este tubo, llamado «de bolas», solía contener agua para lavar los gases generados (Sáez, 1868: 114).

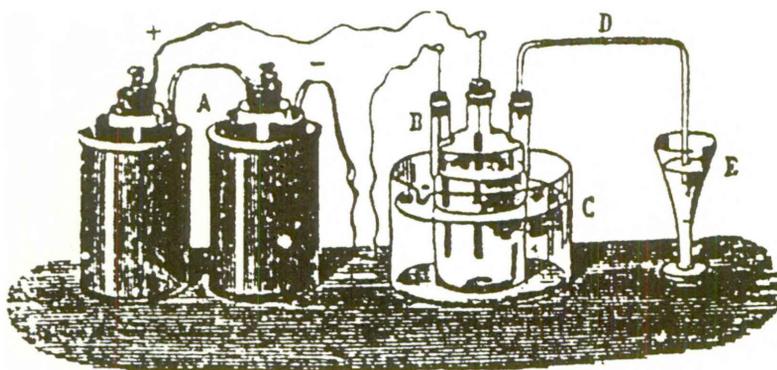


Figura 3. Método de Andrews para obtener ozono (Torres, 1872: 117)

3.3. *Acción de la corriente eléctrica sobre el oxígeno: Método de Andrews, quien descompuso el agua acidulada con ácido sulfúrico al pasar una corriente eléctrica a través de ella, según el sistema que aparece en la figura 3.*

En él se generaba la electricidad mediante una pila (A) conectada a dos electrodos de platino insertos en un frasco de tres bocas (B), que contenía agua acidulada, y su tercera boca conducía a un tubo (D) que conducía el gas ozonizado a una copa llena de «reactivo ozonoscópico (disolución yoduro-almidonada)» (E). El tubo de tres bocas estaba sumergido en una vasija de vidrio llena de agua fría (C). Con este montaje se disociaba el agua en hidrógeno y oxígeno; el primero no tenía acción sobre el reactivo contenido en E, por lo que los cambios que experimentara éste se deberían al oxígeno con ozono.

3.4. Método de Torres

Torres se basó en la ozonización del oxígeno del aire a través de una corriente eléctrica. Según él, dicha corriente se generaba a través de una reacción química enérgica: la de la potasa cáustica con el ácido sulfúrico diluido, tal y como se muestra en la figura 4.

El modo de operar era el siguiente: en un *frasco de cristal* (D) lleno de oxígeno puro se colocaba un tapón de corcho con dos agujeros. Por el primero se introducía un tubo de vidrio que llegase casi hasta el fondo del frasco, y se terminaba con un embudo (A). Por el otro agujero se colocaba un tubo de cristal (B) acodado dos veces, que serviría para conducir los gases a la cuba hidroneumática. La extremidad (i) de este tubo se cerraba con otro de goma elástica que trasvasaba el oxígeno convertido en ozono. Una vez todo dispuesto, se adicionaba por (A) una pequeña cantidad de potasa cáustica concentrada, y el mismo volumen de ácido sulfúrico diluido en un tercio de su peso de agua destilada. Entonces la tira de papel ozonoscópico (C) poco a poco tomaba el color azul típico del ozono. Cuando éste dejaba de producirse, se colocaba el extremo (i) del tubo de desprendimiento (B) en la *cuba hidro-*

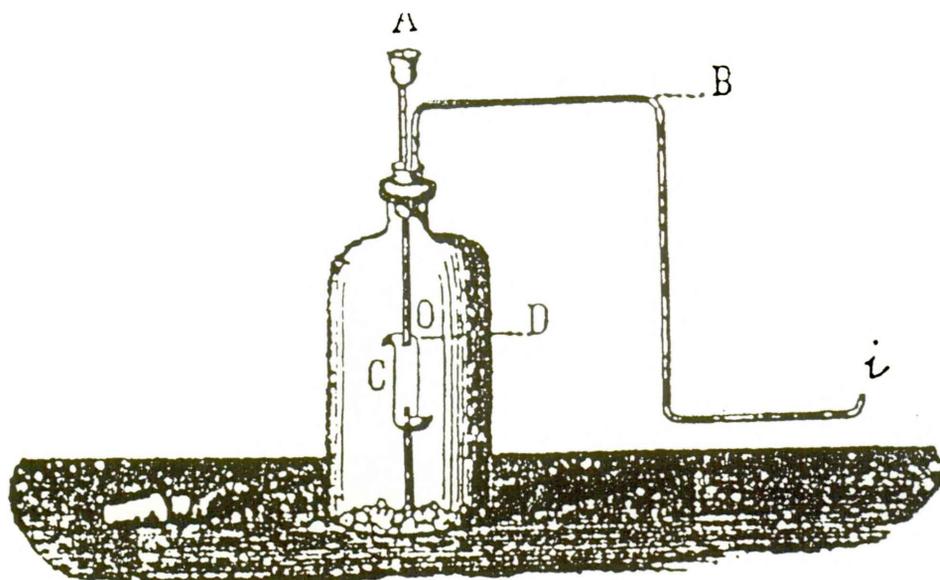


Figura 4. Método de Torres para obtener ozono (Torres, 1872: 119)

*neumática*<sup>5</sup> se quitaba el taponcito de goma, y al verter agua por la tubuladura A se trasvasaba a una campana de cristal el ozono convertido en el frasco (D).

Torres suponía que siempre que se producía una reacción química en presencia del aire atmosférico, se ozonizaba el oxígeno contenido en éste debido a la electricidad que la propia reacción generaba; hoy en día se sabe que hay varias reacciones químicas que producen ozono<sup>6</sup>, entre las que no se encuentra la descrita por Torres. No se duda que éste viera cambiar el color del papel ozonosκόpicó, pero el viraje se debería fundamentalmente a su elevada sensibilidad ante el vapor del ácido o de la base fuerte, y no a la presencia de ozono (se produjo un «falso positivo»).

Una aplicación práctica de todos estos experimentos de laboratorio fue la Ozonometría. Schönbein utilizó la reacción [2] como detectora de la producción de ozono. Prepara-

<sup>5</sup> Según Rico, (1856), 463-4, constaba de un recipiente «de madera, de cristal o de cobre» lleno de agua en el que se colgaba un puente con un corte en uno de sus lados, útil para encajar los tubos que recogían los gases desprendidos. Se podían utilizar también recipientes de porcelana o cristal, en los que en vez del puente anterior se empleaban cápsulas de barro invertidas con dos aberturas, que dejaban pasar la extremidad del tubo por donde se desprendían los gases. Cuando los gases que se pretendían recoger eran solubles en agua, se utilizaba mercurio en vez de ésta, y la cuba se llamaba «hidrógiro-neumática, o baño de mercurio», en la que el recipiente utilizado era de mármol o de porcelana.

<sup>6</sup> Alguna de estas reacciones son: descomposición de los cuerpos muy oxigenados (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, peróxidos ó persales), por la acción de los ácidos; acción del flúor sobre el agua; oxidaciones que generan óxidos, peróxidos y ozónidos; combustión del hidrógeno, del óxido de carbono, de diferentes carburos de hidrógeno y del cianógeno Pascal, (1960), XIII: 275-8.

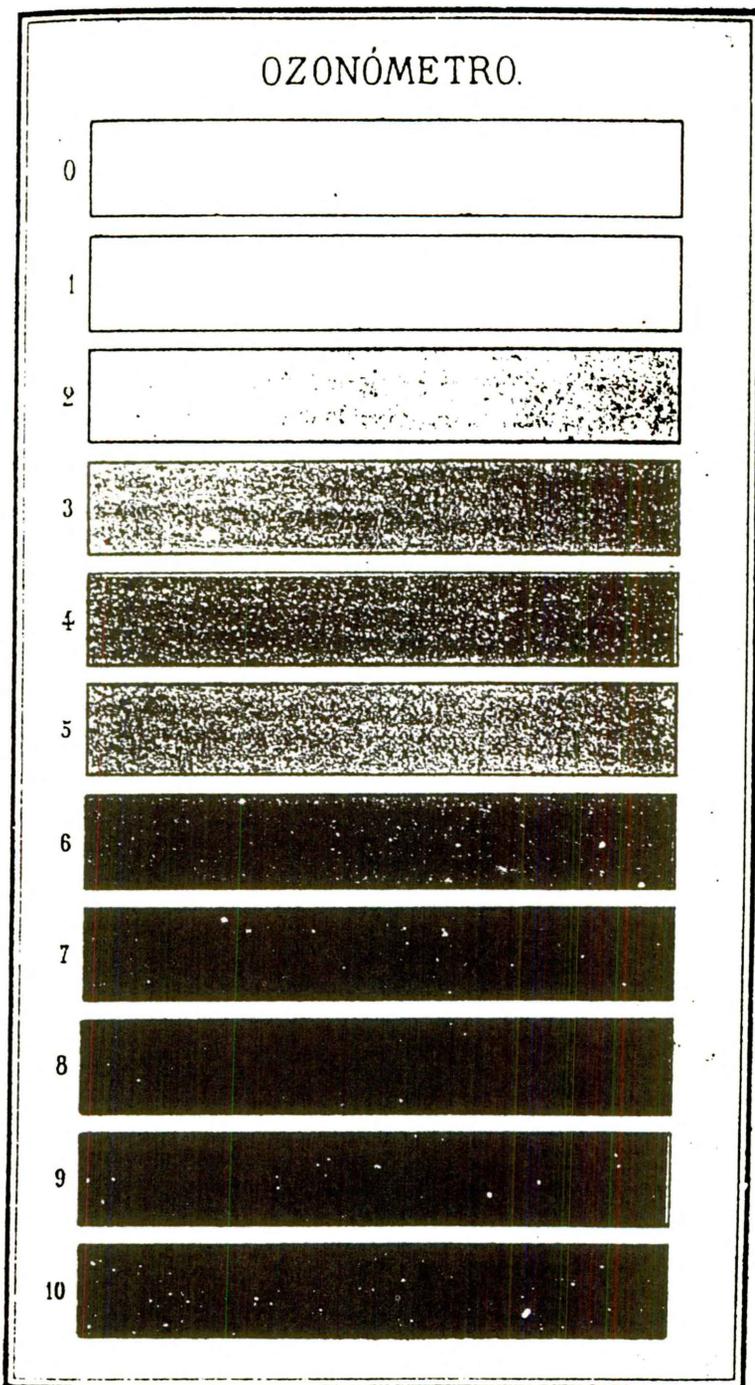


Figura 5. Ozonómetro (Torres, 1872: 122)

ba «papel ozonoscópico» con 100 g de agua destilada, 10 g de almidón y 1 g de KI, que, después de mezclado con un poco de calor para que el almidón espesara, se extendía sobre papel de filtro en tiras de 10 cm de largo por 3 de ancho. También ideó un «ozonómetro» con el que medir la cantidad de ozono que existía en el aire, y que constaba de 11 tiras del papel anterior ordenadas en una escala del 0 al 10. Estas habían sido tratadas previamente con ozono, de modo que la tira a la que le correspondía el 0 era la que tenía color blanco, y la de color azul más intenso era a la que correspondía el nº 10, como puede verse en la figura 5.

Esta escala se utilizó para observar la variación de la cantidad de ozono en la atmósfera, hasta que se descubrió que era muy inexacta; bastaba la luz solar para alterarla.

Una vez analizado este texto de Torres, se estudiaron el resto de sus ediciones para evaluar cómo evolucionó el tratamiento que le dio al tema. No se observaron diferencias substanciales en ninguna de ellas, salvo en la primera (Torres, 1861b), en la que incluye el método que él utilizaba en sus prácticas de clase para obtener ozono. Dicha técnica consistía en hacer pasar una corriente de aire a través de «ácido nítrico sobresaturado de ácido hiponítrico y gas nitroso», obtenidos al reaccionar el «ácido nítrico concentrado sobre una moneda de cobre o limaduras de hierro»<sup>7</sup>. No incluyó grabado de su montaje, pero lo describe detalladamente: un frasco con una llave conectado a una serie de «frascos de Wolf»<sup>8</sup> que servían para eliminar el «ácido carbónico»<sup>9</sup> del aire, y los «ácidos nitroso y nítrico», mediante la absorción con potasa cáustica. El último frasco se comunicaba con la *cuba hidroneumática* para recoger el ozono producido. Para Torres, el ozono se formaba cuando parte del oxígeno del aire se transformaba en los siguientes óxidos de nitrógeno: « $NO_3$ ,  $NO_4$  y  $NO_5$ »<sup>10</sup>, y «esta reacción química desarrolla electricidad, que convierte en ozono otra parte del aire restante» (Torres, 1861: 155-162). De este modo se puede observar que el químico madrileño sostenía ya en 1864 la teoría de la electricidad generada en una reacción química que formaba ozono.

Analizados todos los textos de Torres, se estudiaron los textos de otros químicos de la época. De todos ellos se seleccionaron, por su calidad en el tratamiento del tema, los del catedrático de *Farmacia Químico-Inorgánica* de la Facultad de Farmacia de Madrid, Rafael Sáez y Palacios<sup>11</sup>. Publicó su primera obra de texto (Saéz, 1868) cuatro años después de que

<sup>7</sup> Actualmente:  $[Cu + HNO_3 (8M) - NO + \dots]$  ó  $[Cu + HNO_3 (8M) - N_2O_4 + \dots]$  Sharp, (1989), 416.

<sup>8</sup> Peter Woulfe (?-1727, Londres 1803 ó 1805) fue un alquimista famoso por sus prácticos y útiles inventos de laboratorio, que fueron utilizados por numerosos químicos, como Priestley. Según Fourcroy, el «frasco o botella de Woulfe» se utilizó en París hacia 1773; fue representada (con dos y tres cuellos) en la lámina IV del *Traité élémentaire de Chimie* (1789) de Lavoisier, aunque no se indica que el inventor fuera Woulfe (Partington, 1961-1970). Una representación muy clara de dichos frascos puede verse en los textos de González Valledor, (1861), 368, y Soler, (1879), 123.

<sup>9</sup> El actual  $CO_2$ .

<sup>10</sup> Son los actuales  $N_2O_3$ ,  $N_2O_4$  Y  $N_2O_5$ .

<sup>11</sup> Rafael Hilarión Sáez y Palacios (Belorado, Burgos, 21-10-1808, ?, 9-6-1883). Tomó posesión de su plaza el 11 de abril de 1859. A.G.A.(E.C.), Caja 16.672.

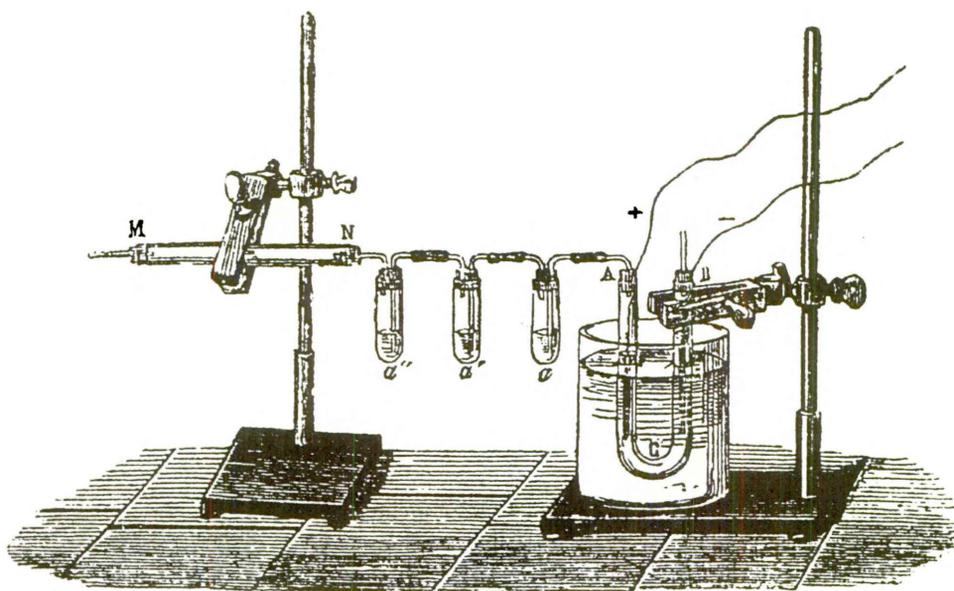


Figura 6. Método de Fremy y Becquerel para obtener ozono (Sáez, 1868: 115)

viera la luz la segunda edición de Torres (Torres, 1864), y ambos desarrollan el tema de forma parecida, aunque para obtener ozono mediante la descomposición eléctrica del agua acidulada, Sáez utiliza el método de Edmond Fremy (Versalles, 29-2-1814, Paris, 3-2-1894) y Antoine César Becquerel (Châtillon-sur-Loing, 8-3-1788, Paris, 18-1-1878), e incluye una figura diferente a la de Torres (figura 6).

Sáez cita el método «del doctor Torres Muñoz» para ozonizar el oxígeno a través de una reacción química enérgica en atmósfera de oxígeno puro, pero no incluye figura alguna, ni comentarios sobre la validez del método.

La 2ª edición de su obra (Sáez, 1875) es muy parecida a la primera, y en ella la estructura del ozono está más clara que en la anterior: es un óxido de oxígeno ( $O_3$ ), según William Odling (Southwark, Londres, 5-9-1829, Oxford, 17-2-1921).

Los textos de todos los demás científicos españoles analizados tratan el tema de una forma muy general, no incluyen figuras, y no añaden nada nuevo a lo ya conocido.

#### 4. Conclusiones

El ozono fue identificado como un gas nuevo por Schönbein en 1840, momento a partir del que proliferaron en Europa los experimentos que pretendían reconocerlo y sintetizarlo. Los químicos españoles decimonónicos también reflejaron esta inquietud en sus libros de texto, y aunque la mayoría sólo se limitó a describir los métodos utilizados por sus colegas europeos, Ramón Torres Muñoz de Luna publicó un sistema de obtención original de ozono en los *Anales de Química del Instituto de Francia* de junio de 1863. Dicha técnica presentó un

«falso positivo», es decir, que Torres pensó que había conseguido ozonizar el aire, cuando en realidad el reactivo era sensible a los vapores ácidos y alcalinos existentes en el recipiente.

Otro químico español que trató el tema con seriedad y de forma más extensa que la mayoría, fue Rafael Sáez y Palacios, quien publicó sus textos posteriormente a Torres. El resto de obras españolas a las que hemos tenido acceso desarrollan esta cuestión de un modo muy general y no incluyen grabados, por lo que carecen de interés para analizar el material con que estaban dotados los laboratorios en la España del siglo XIX, objetivo fundamental de este trabajo.

## Bibliografía

### Fuentes primarias

GONZÁLEZ VALLEDOR, V.; CHAVARRI, J. (1861), *Programa de un curso elemental de Física y nociones de Química*, 6ª ed, Madrid, Imp. del Colegio de Sordomudos.

MANJARRÉS Y BOFARULL, R. (1860), *Lecciones de Química Industrial Inorgánica*. Sevilla, Imp. de la Agricultura Española.

MONTELLS Y NADAL, F. de Paula (1846), *Nociones elementales de Química*, Granada.

RICO, M.; SANTISTEBAN, M. (1856), *Manual de Física y elementos de Química arreglado a los programas que publicó el 1º de Agosto de 1847*, Madrid, Ed. [s.n.].

SÁEZ Y PALACIOS, R. (1868), *Tratado de Química Inorgánica, teórico y práctico aplicada a la medicina y especialmente a la farmacia por el doctor D.* Madrid, Carlos Bailly-Bailliére, 2 Vols.

SÁEZ Y PALACIOS, R. (1875), *Tratado...* 2ª ed. Madrid, Bailly-Bailliére, 2 Vols.

SOLER Y SÁNCHEZ, J. (1879), *Curso elemental de Química*, Alicante, Ed. Imp. Carratalá y Gadea.

TORRES MUÑOZ DE LUNA, R. (1863), «Obtención de ozono a partir del oxígeno normal por la reacción del ácido sulfúrico sobre la potasa en presencia de oxígeno», *Anales de Química del Instituto de Francia*, junio de 1863.

TORRES MUÑOZ DE LUNA, R. (1861), *Lecciones elementales de química general para uso de los alumnos de medicina, ciencias, farmacia, ingenieros industriales, agrónomos, de minas, etc. etc., por D.R.T. Muñoz y Luna*. Madrid, Imprenta de Manuel Alvarez, 2 Vols. 507 + 458 p. [2ª ed. (1864), Madrid, Carlos Bailly-Bailliére. 3ª ed. (1872), Madrid, Librería de Sánchez. 2 Vols. 4ª ed. (1877), *Elementos de Química General...* Madrid, Librería de Sánchez. 2 Vols. 5ª ed. (1885), *Tratado de Química General y Descriptiva...* Madrid, Est. Tip. Ricardo Fe].

### General

COTTON, F. A.; WILKINSON, G. (1979), *Fundamentos de química inorgánica*, México, Ed. Limusa.

GARRIGÓS, LI.; PÉREZ FILLÓL, J.L. (1994), *Panorama histórico de la química en Alicante*, Alicante, Instituto de Cultura «Juan Gil-Albert».

- THORPE, E. (1923), *Enciclopedia de Química Industrial*, Vol. V, Barcelona, Editorial Labor.
- PASCAL, P. (dir.) (1960), *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Vol. XIII. Paris, Masson et Cie, éditeurs.
- PARTINGTON, J.R. (1961-70), *A History of Chemistry*, London, Macmillan & Co. Ltd. 4 Vols.
- PELLÓN GONZÁLEZ, Inés (1997), «Un químico español en el Congreso Internacional de Karlsruhe (1860), Ramón Torres Muñoz y Luna (1822-1890)». En: *Actas del VI Congreso de la S.E.H.C.Y.T. (Segovia 1996)* S.E.H.C.Y.T., En prensa.
- SHARP, D.W.A (1989), *Miall's new dictionary of chemistry*, Madrid, Ed. Alhambra.