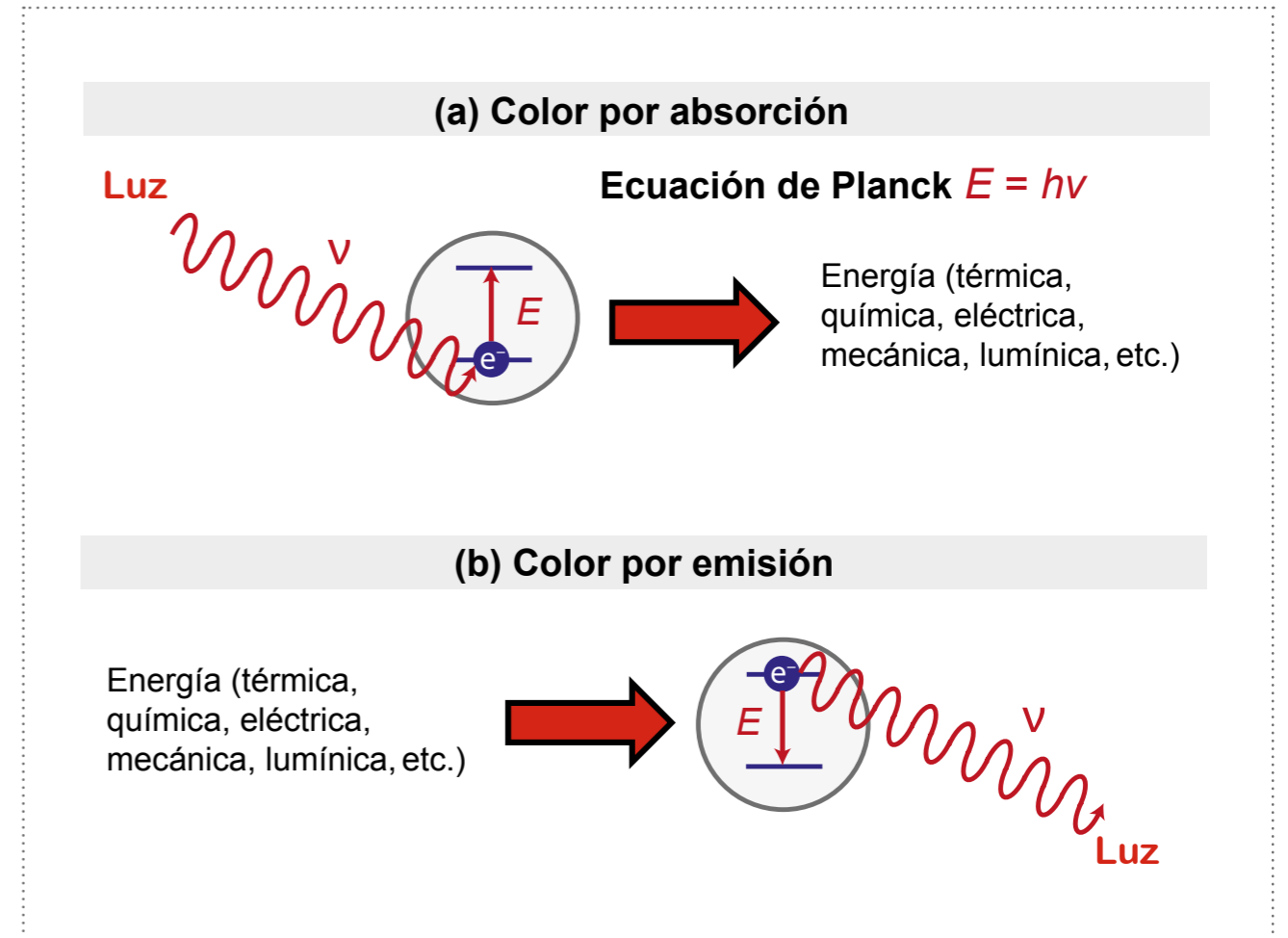




La influencia del color en la Historia de la Química

“Hasta el desarrollo de la química sintética, los colorantes se extraían de la naturaleza y la dificultad de obtención de muchos de ellos explica que el color de la vestimenta fuera un símbolo de estatus social.”

Ernesto de Jesús



Una propiedad tan presente en el mundo cotidiano como es el color ha influido en muchas de las revoluciones teóricas, prácticas e industriales de la Química a lo largo de su Historia. Queremos en este texto contar algunas historias de esta relación entre química y color.¹

EL ORIGEN DEL COLOR

La mayoría de los 15 orígenes del color que describe Kurt Nassau en un libro clásico sobre la física y química de esta propiedad se deben a la absorción de una parte de la energía de la luz por los electrones más externos de átomos, moléculas o sólidos en compuestos de metales de transición, en algunos tipos de compuestos orgánicos, o en semiconductores y conductores electrónicos.² Esos mismos electrones son los responsables del comportamiento químico de las sustancias y

de ahí proviene la relación estrecha entre el color y la química.³ Como los electrones confinados en átomos o moléculas se pueden *excitar* únicamente a algunos niveles determinados de energía, los fotones de luz absorbidos son solo aquellos cuyo color (frecuencia) se corresponde con el salto de energía de acuerdo a la relación de Planck. La energía absorbida se puede reemitir como energía térmica, química o eléctrica, entre otras formas. El fenómeno contrario es la emisión de luz que se produce cuando los electrones excitados mediante alguna de estas fuentes de energía regresan a un estado de energía inferior.

El estudio de la luz absorbida o emitida por átomos, moléculas o sólidos ha sido clave en ciencia porque informa directamente de la estructura electrónica de la materia. Así, los espectroscopistas del siglo XIX observaron que la luz emitida por los átomos de un gas

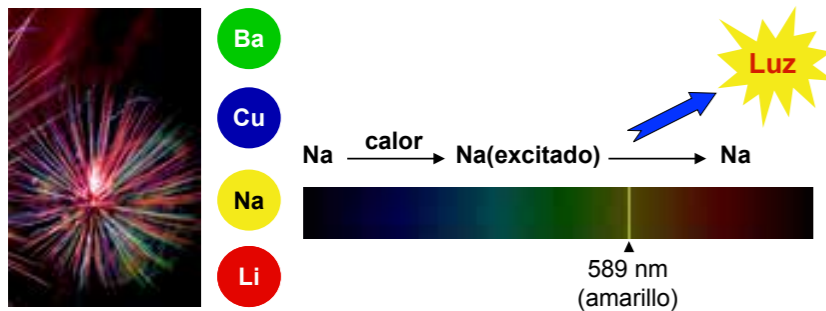
a: la absorción de algunas frecuencias de la luz visible por excitación de los electrones a un nivel superior de energía es una de las principales causas de color.

b: la emisión de luz coloreada o *luminiscencia* se produce cuando los electrones vuelven a un estado de energía inferior tras ser excitados mediante alguna forma de energía.

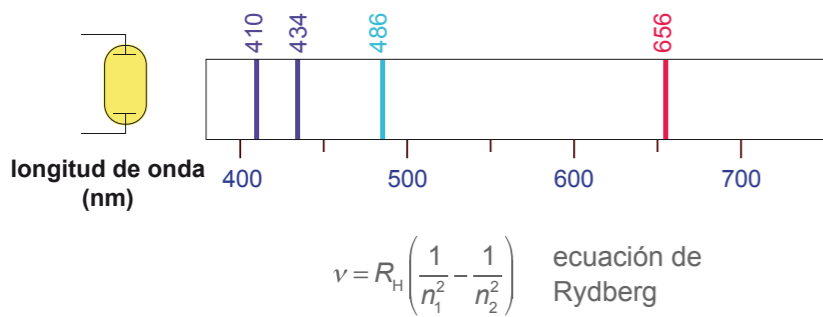
REFERENCIAS

1. Este artículo se basa parcialmente en una conferencia impartida en la Societat Andorrana de Ciències (de Jesús E., *Rec. Conf. 2012-2013, 2015, 427-450; DOI: 10.2436/15.0110.21.41*).

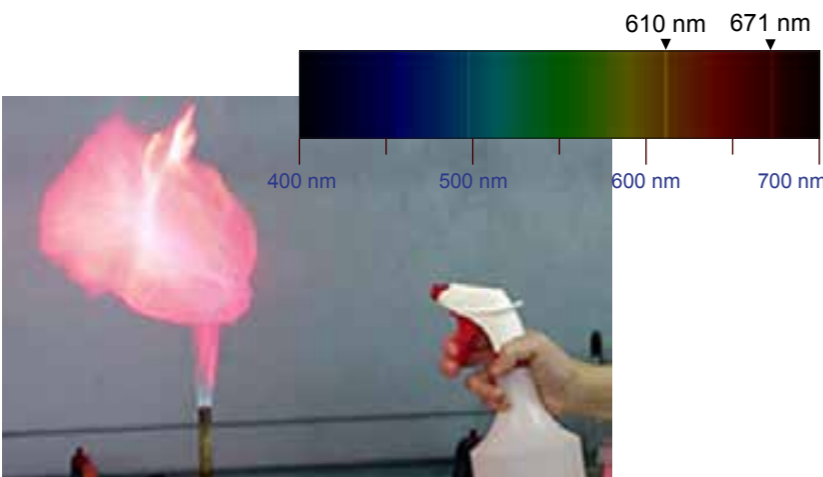
(a) Emisiones características de los elementos



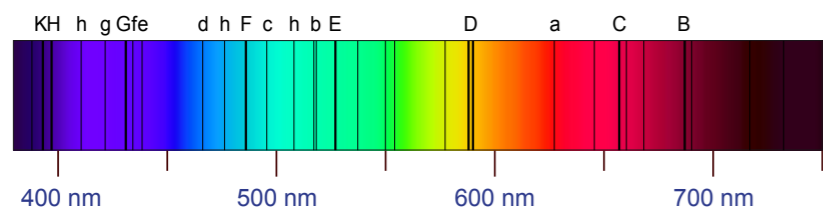
(b) Espectro de emisión en el visible del átomo de hidrógeno



(c) El color del litio



(d) Las líneas de Fraunhofer



a: foto de la izquierda: emisiones características obtenidas por la adición de sales metálicas específicas en los fuegos artificiales. El sodio, por ejemplo, emite luz amarilla de longitud de onda de 589 nm producida por una transición electrónica desde el orbital 3p al 3s.

b: Johannes R. Rydberg (1854-1919), prosiguiendo trabajos previos de Johann J. Balmer (1825-1898), encontró una relación entre las frecuencias de las líneas de emisión del hidrógeno.

c: esta espectacular coloración carmín se ha conseguido pulverizando la llama de un mechero Bunsen con una disolución de una sal de litio en etanol. La coloración se debe a las intensas emisiones del litio en el rojo y naranja (671 y 610 nm, transiciones 2p-2s y 3d-2p, respectivamente).

d: espectro de la luz procedente del sol. Las líneas oscuras fueron descubiertas por el óptico Joseph von Fraunhofer (1787-1826). Son producidas por la absorción de los elementos presentes en la atmósfera solar (o en la atmósfera terrestre).

excitado estaba formada por líneas de color que eran características de cada elemento. Estas observaciones y, en especial, la ecuación de Rydberg, que relacionaba las frecuencias de las líneas de emisión del hidrógeno, fueron un apoyo fundamental al modelo de estructura atómica propuesto en 1913 por Niels Bohr (1885-1962). Los químicos también han utilizado ampliamente, por su simplicidad, los llamados “ensayos a la llama” que permiten detectar la presencia de ciertos elementos en una sustancia basándose en su color de emisión característico. En estos ensayos, se pone en contacto una pequeña cantidad de muestra con una llama y se observa el color que toma esta. Si la muestra contiene litio, por ejemplo, la llama se vuelve carmín debido a la emisión característica de este elemento. Análogamente, la observación de la luz solar permitió determinar la composición del sol durante el siglo XIX gracias a la propuesta formulada por Gustav Kirchhoff (1824-1887) y Robert Bunsen (1811-1899) en 1859 de que las 574 líneas oscuras que presenta el espectro de la luz solar se debían a las absorciones de luz por los elementos químicos presentes en la atmósfera solar. Unos años después, en 1868, los astrónomos Pierre Jules Janssen (1824-1907) y Norman Lockyer (1836-1920) descubrieron una nueva línea que no se correspondía con la de ningún elemento conocido en la época. El nuevo elemento se bautizó como helio, en honor del dios griego del sol. El vulcanólogo Luigi Palmieri (1807-1896) lo detectó en la tierra en 1882 y el químico William Ramsay (1852-1896) lo aisló en el laboratorio en 1895.

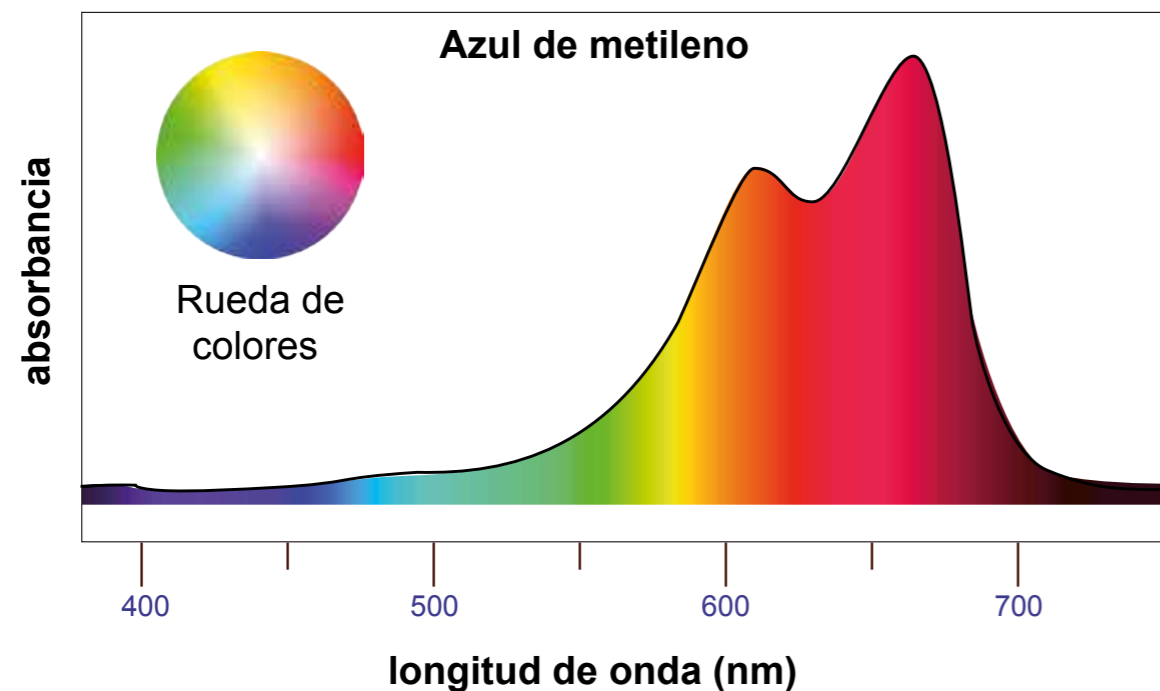
“El nuevo elemento se bautizó como helio, en honor del dios griego del sol.”

EL COLOR EN LA NATURALEZA

Los átomos en la mayoría de la materia que nos rodea no están aislados sino unidos entre sí mediante enlaces químicos para formar moléculas de tamaño discreto o redes de gran dimensión. La absorción y emisión de luz en moléculas no se produce en líneas estrechas, como en el caso de los átomos aislados, sino en bandas anchas del espectro. Por otra parte, la gran mayoría de sustancias no absorben luz que sea visible por el ojo humano y, por tanto, no tienen color. La razón es que la mayoría de las transiciones electrónicas necesitan una energía superior a la que se puede conseguir con un fotón de luz visible (entre 1,6 y 3,2 eV aproximadamente). En otras palabras, el "color" de la mayoría de las sustancias químicas cae más allá del visible y, por lo tanto, es inobservable para el ojo humano. Esto puede sorprender teniendo en cuenta la abundancia de color en la naturaleza. Algunos ejemplos nos mostrarán que las moléculas responsables de gran parte de los colores de la naturaleza pertenecen a familias relativamente limitadas de sustancias que comparten patrones estructurales comunes.

“El color de la mayoría de las sustancias químicas cae más allá del visible y, por lo tanto, es inobservable para el ojo humano.”

El característico color del azul de metileno se debe a su fuerte absorción de naranjas y rojos.

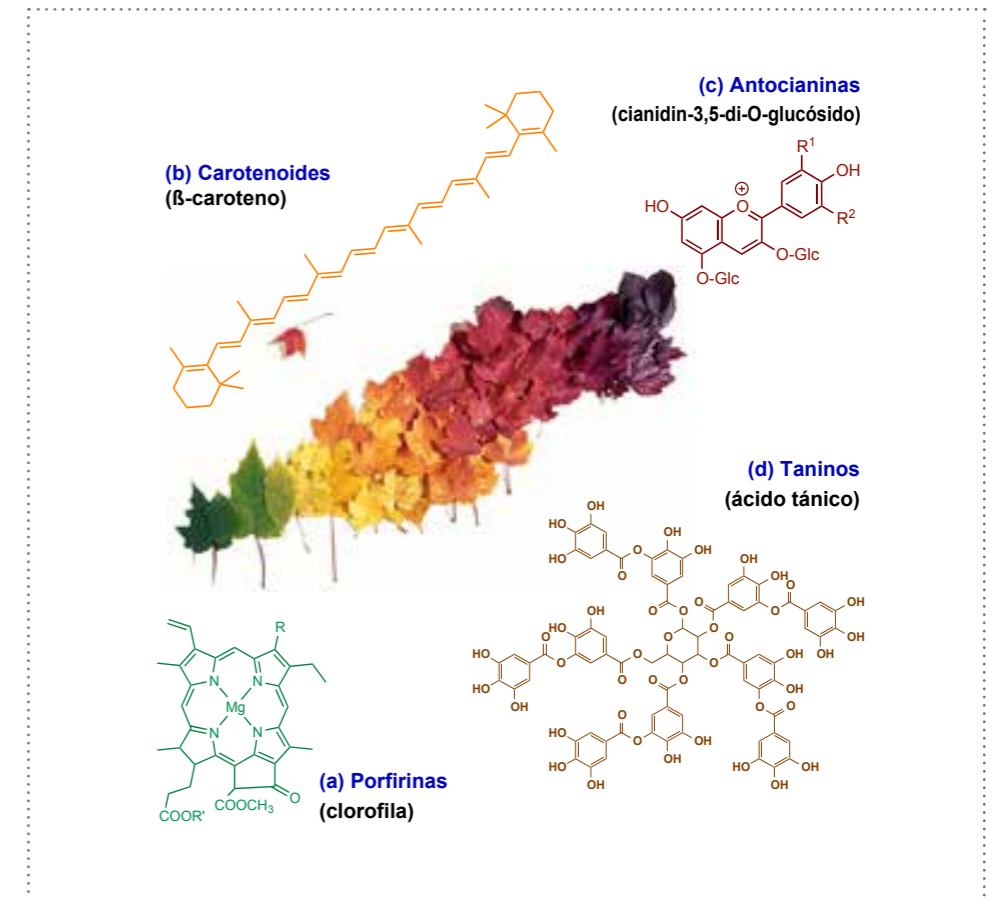


a: la clorofila contiene un átomo de magnesio rodeado por un ciclo porfirínico.

b: los carotenoides son pigmentos orgánicos que se encuentran de forma natural en plantas y otros organismos fotosintéticos.

c: las antocianinas (del griego, "flor azul") son los pigmentos responsables del color rojo, púrpura o azul de hojas, flores y frutos.

(d) Los taninos son compuestos poliméricos con estructuras muy variadas de tipo polifenólico.

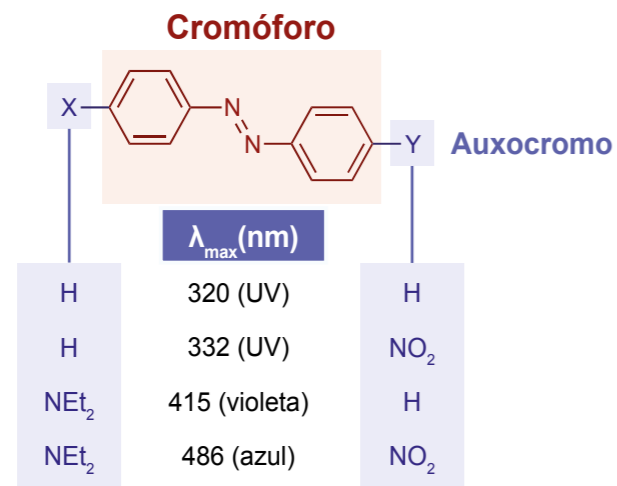


La alternancia de la coloración verde con una rica gama de tonalidades naranjas, rojizas o violáceas hace que la naturaleza sea especialmente atractiva en otoño. Las moléculas responsables de estas tonalidades forman parte de las familias de pigmentos más representativas del mundo vegetal. Cuando cesa la **síntesis** de la clorofila en otoño, el color verde deja paso a la observación del color rojo, anaranjado o amarillo de pigmentos como los carotenoides. En algunos casos, este proceso coincide con la producción de antocianinas que dan coloraciones espectaculares que van del rojo al azul. Finalmente, las hojas se vuelven marrones a causa de los taninos. Cualquier observador perspicaz apreciará una característica estructural que se repite en la figura. Esta característica es la presencia de enlaces dobles carbono-carbono (C=C) que se alternan con enlaces sencillos (C-C) a lo largo de las estructuras. Un enlace doble está formado por un enlace "normal" bastante fuerte, denominado sigma, y un enlace más débil, llamado pi. Los electrones del enlace pi son menos atraídos por las cargas positivas de los núcleos y, como consecuencia, necesitan menos energía para ser excitados. La energía necesaria para excitar electrones pi

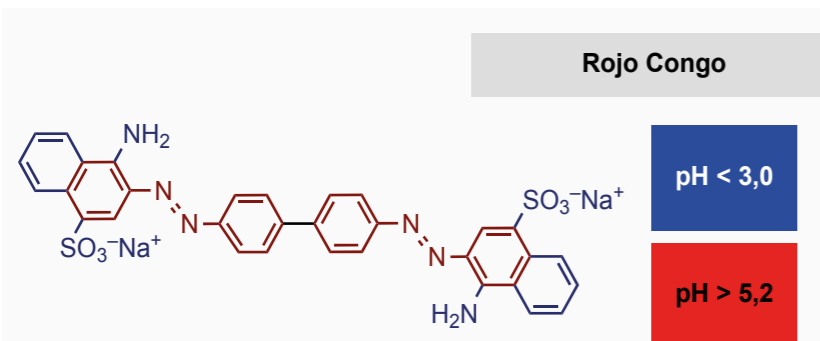
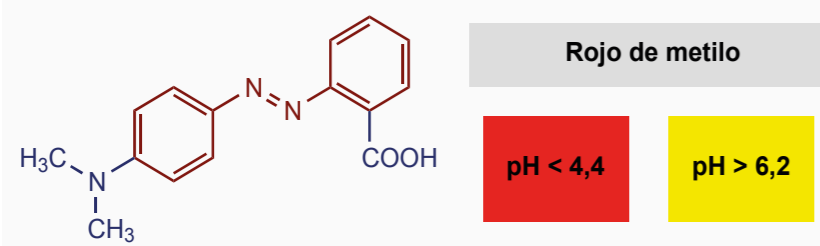
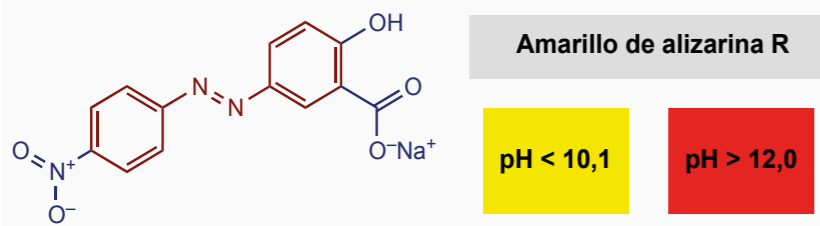
es todavía alta en moléculas como el etileno (7,25 eV), a pesar del enlace doble carbono-carbono (H₂C=CH₂). Por ello, el etileno es incoloro. La conjugación de enlaces dobles, que es como se denomina a su alternancia con enlaces sencillos, facilita la movilidad de los electrones pi y produce una disminución suplementaria de la energía de excitación en las moléculas de la figura.

“Cuando cesa la síntesis de la clorofila en otoño, el color verde deja paso a la observación del color rojo, anaranjado o amarillo de pigmentos como los carotenoides.”

(a) Diazobencenos



(b) Indicadores ácido-base



a: los diazobencenos son una familia usual de tintes. La parte común (el cromóforo) es la responsable del color mientras que los grupos dadores o aceptores (auxocromos) lo modifican.

b: algunos colorantes derivados del diazobenceno que son indicadores de pH. Estas moléculas tienen grupos funcionales ácidos o básicos que hacen al colorante sensible a la acidez o basicidad de la disolución. Las modificaciones estructurales modulan el pH al cual se produce el cambio de color (desde alrededor de 4 para el rojo Congo hasta 10 para el amarillo de alizarina R).

Lógicamente, el color de un tinte cambia o desaparece si su estructura de enlaces es modificada o rota por un proceso químico (una reacción ácido-base o redox). Muchos tintes poseen grupos dadores y aceptores de electrones ya que estos aportan una disminución adicional de la energía de excitación y permiten modular el color de las moléculas. Estos grupos reaccionan a menudo con ácidos y bases produciendo una modificación del color del tinte. Este es el fundamento de los indicadores de pH mas usuales. Robert Boyle (1627-1691) fue quién fabricó por primera vez un papel de tornasol para medir el pH. El descubrimiento lo hizo, precisamente, al observar que los tintoreros ajustaban el color de los colorantes tratándolos con ácidos y bases.

La relación entre color y acidez es también muy evidente en los siguientes consejos de cuidado de las hortensias que da un manual de jardinería:⁴ “El pH [del sustrato] influye decisivamente en la coloración azul o rosa de las flores. Las condiciones necesarias para obtener flores azules son: pH 4,5-5, elevado contenido de

aluminio libre, alto contenido en K₂O. Si se desean flores rosas, el pH del sustrato tiene que ser de 6-6,5.” Los pigmentos responsables de estas coloraciones son las antocianinas, cuya estructura se mostró en la figura de la página 65 (los grupos R¹, R² y la molécula de azúcar enganchada dependen del pigmento específico

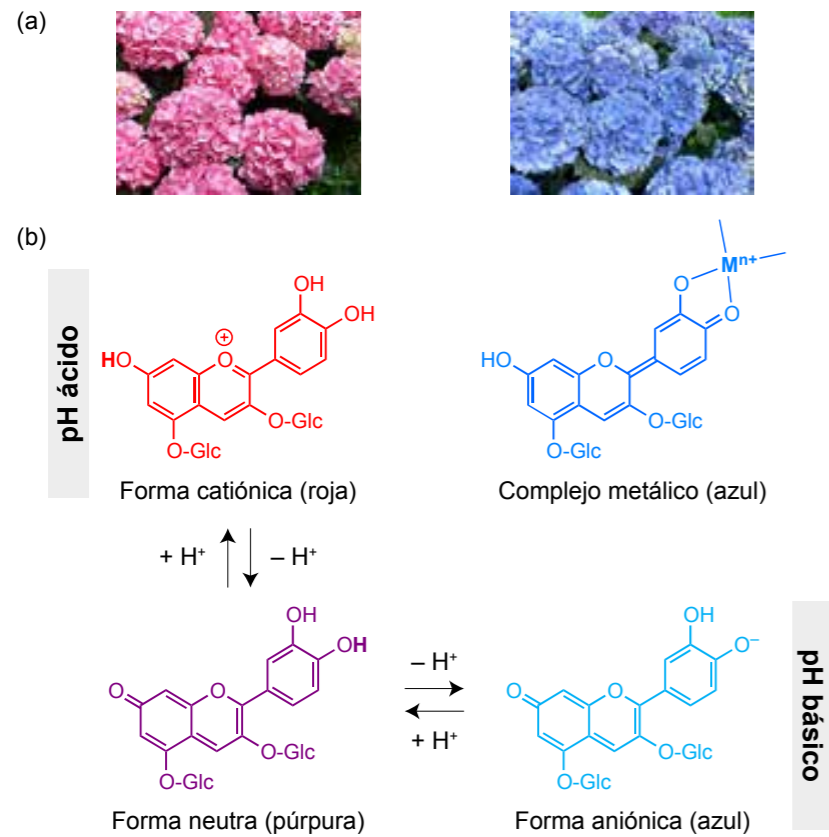
“Finalmente, las hojas se vuelven marrones a causa de los taninos.”



presente en la flor). Estas moléculas cambian de coloraciones rojizas en disoluciones ácidas a azuladas en disoluciones alcalinas. Sin embargo, el efecto del pH en el color de las hortensias es indirecto y tiene que ver con la mayor biodisponibilidad del aluminio para las raíces de las plantas en suelos ácidos.^{5,6} Cuando el metal está disponible para la planta, la flor toma un color azul debido a que la cianina forma un complejo con el aluminio(3+) de este color.

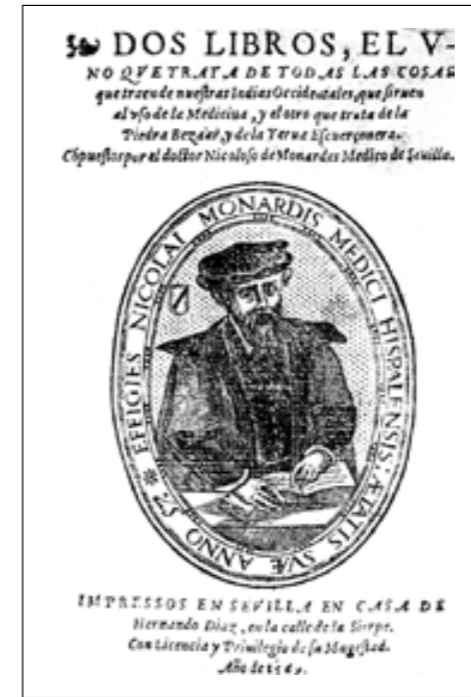
En el mismo libro en el que describe la preparación del papel de tornasol (*Experiments and considerations touching colours*, 1664), Boyle hace referencia a otro libro publicado un siglo antes por el médico y naturalista sevillano Nicolás Monardes (1493-1588) en el que se describe por primera vez el fenómeno de la fluorescencia. Monardes investigaba los efectos medicinales de los extractos de plantas americanas y observó un extraño color azul en el extracto de una madera utilizada por los aztecas como remedio para el cólico nefrítico (el *Lignum Nephriticum*).

“El color de un tinte cambia o desaparece si su estructura de enlaces es modificada o rota por un proceso químico.”



a: variaciones azul y rosa de la hortensia (*Hydrangea macrophylla*).

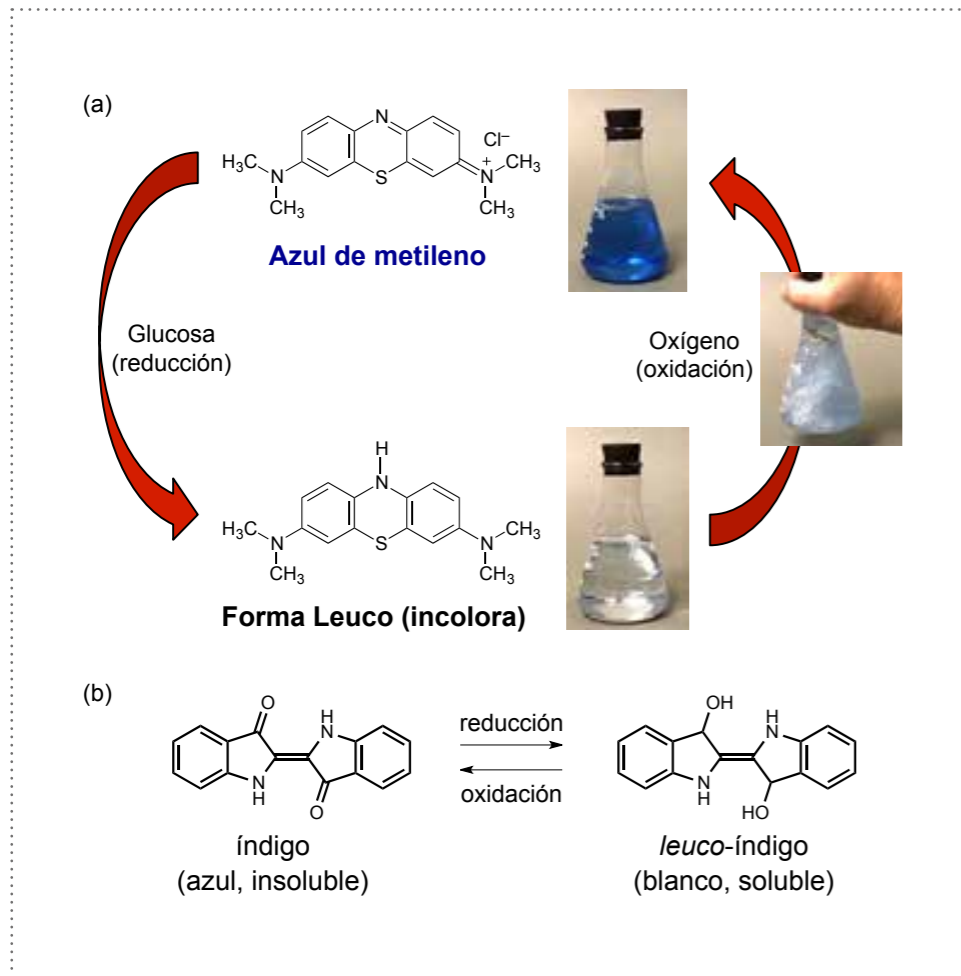
b: cambios de color en la antocianina cloruro de cianidin-3,5-di-O-glucósido como efecto de su desprotonación o de la formación de complejos con metales.



Arriba, portada del libro de Nicolás Monardes, publicado en el año 1569. Abajo, reproducción realizada por M. Muyskens de la fluorescencia observada por Monardes:⁷ (A) Extractos de *Lignum Nephriticum* en agua bajo iluminación blanca; los números marcados son valores de pH. (B) Bajo iluminación ultravioleta, las disoluciones anteriores presentan emisión fluorescente en el azul entre pH 6 y 11.

“La percepción del color es una cuestión compleja que no está solamente relacionada con la física o la fisiología, sino también con la sociología, la psicología o la lingüística.”





A: el experimento de la botella azul. La botella contiene una disolución básica de azul de metileno y un reductor (glucosa). La disolución, inicialmente azul (arriba), se vuelve incolora al poco tiempo (abajo) porque la glucosa ha reducido el azul de metileno. Si la botella se agita, el color azul reaparece circunstancialmente hasta que la glucosa vuelve a reducir al colorante. El ciclo se puede repetir mientras reste glucosa en la disolución.

B: formas coloreada e incolora del índigo.

El cambio de color producido en un colorante por una reacción de oxidación-reducción es la base del clásico experimento de la *botella azul*.^{8,9} En este experimento, se añade glucosa como reductor a una disolución de azul de metileno. La glucosa transfiere dos electrones a la molécula de colorante, rompiendo el sistema conjugado de enlaces y ocasionando la pérdida del color. La forma reducida del azul de metileno se denomina leuco (del griego *leukos*, blanco). Cuando la botella se agita, el color desaparece debido a la oxidación de la forma leuco por el oxígeno del aire. Este cambio de color ha servido de base a la aplicación reciente del azul de metileno en sensores ópticos de oxígeno para el empaquetamiento de alimentos bajo atmósfera de nitrógeno o dióxido de carbono. Un proceso similar sucede durante el proceso de tintado de materiales textiles con índigo, colorante del que hablaremos más extensamente después. La insolubilidad de este colorante en agua es un inconveniente para el proceso de tintado. Para su aplicación, el índigo se reduce con ditionito de sodio a su forma leuco, que es soluble en

“El ojo humano tiene tres tipos de fotorreceptores, que se denominan conos y son sensibles al rojo, verde y azul, respectivamente.”

agua (en los tiempos preindustriales, se utilizaba orina como reductor). La exposición de la tela al oxígeno del aire revela el color del tinte.

Los cromóforos más comunes, aparte de los sistemas con enlaces pi conjugados ya mencionados, son los que contienen iones de metales de transición. El color se origina en estos metales por la presencia de orbitales de valencia de la subcapa *d* que están parcialmente llenos y tienen una menor implicación en la formación de enlaces químicos que los orbitales de las subcapas *s* y *p*. El color en las sustancias mencionadas hasta ahora está asociado con electrones localizados en regiones de la molécula formadas por un número limitado de átomos (la cadena de enlaces pi conjugados o el entorno del metal de transición). En cambio, el color en semiconductores, como el cinabrio o la pirita, y en metales, como el oro o el cobre, está relacionado con la fácil movilidad de los electrones a través de la red tridimensional de átomos que forma estos materiales sólidos.

LA PERCEPCIÓN DEL COLOR

La percepción del color es una cuestión compleja que no está solamente relacionada con la física o la fisiología, sino también con la sociología, la psicología o la lingüísti-

ca. Diferenciamos colores, en primer lugar, porque nuestro ojo posee pigmentos capaces de absorber algunas zonas concretas de la luz visible. Una segunda característica obligada de estas moléculas es que, tras la absorción de un fotón, tienen que sufrir alguna modificación que envíe una señal a nuestro cerebro. Concretamente,

“Se ha estimado que el ojo humano puede llegar a diferenciar unos 10 millones de colores.”

Algunos minerales muy conocidos por su característico color.

(a) Complejos de metales de transición

Malaquita
 $Cu_2(OH)_2(CO)_3$

Esmeralda (Cr^{3+})

Rubí (Cr^{3+})

(b) Transferencia de carga

Lapislázuli
 $(Ca,Na)_8(Al,Si)_{12}O_{24}(S,SO_4,Cl)_x$

(c) Semiconductores

Cinabrio (HgS)

Pirita (FeS_2)

(d) Metales

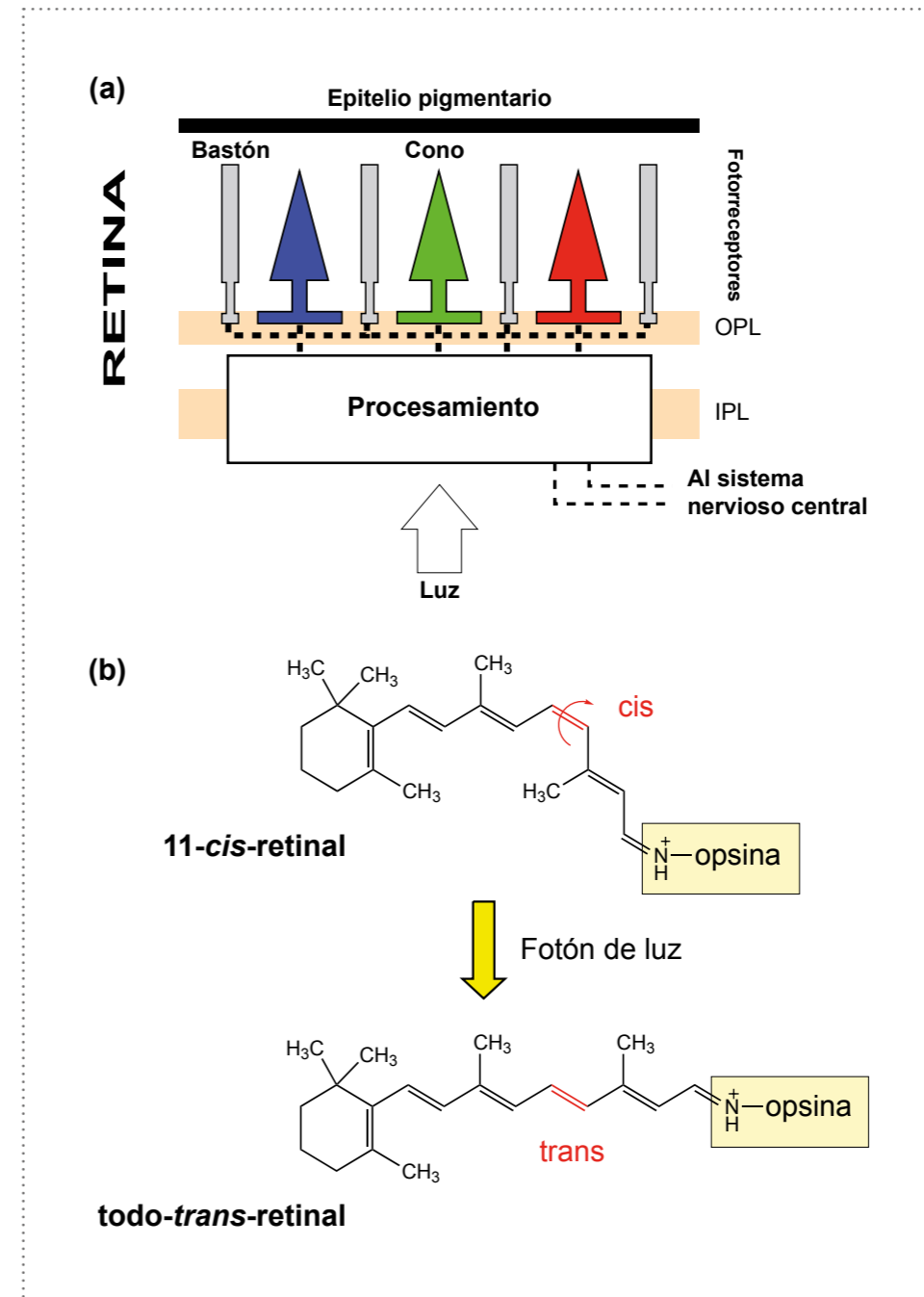
Oro



el ojo humano tiene tres tipos de fotorreceptores, que se denominan conos y son sensibles al rojo, verde y azul, respectivamente. Las tres clases de conos contienen el mismo pigmento, un derivado del retinal, que tiene una estructura típica de enlaces dobles conjugados. Estos conos están unidos a diferentes proteínas, denominadas opsinas. El retinal puede adoptar dos formas, *cis* y *trans*, que se diferencian por la disposición en el espacio de los sustituyentes del enlace doble en rojo (ver la figura anexa). Por absorción de un fotón, la forma *cis* se puede transformar en la *trans*. Esta modificación es reconocida por la opsina y la información es enviada al cerebro.

Se ha estimado que el ojo humano puede llegar a diferenciar unos 10 millones de colores. Sin embargo, para entender este proceso de diferenciación y las apasionadas discusiones sobre el color de un jersey, hay que tener en cuenta que los tres tipos de conos de la retina absorben en rangos anchos de frecuencias ya que sus pigmentos son moléculas. La figura de la página 74 (arriba) muestra la sensibilidad a las diferentes longitudes de onda de los conos rojo, verde y azul en un ojo humano prototípico. Por otra parte, los colores que observamos tampoco son generalmente monocromáti-

“Los tres tipos de conos de la retina absorben en rangos anchos de frecuencias ya que sus pigmentos son moléculas.”

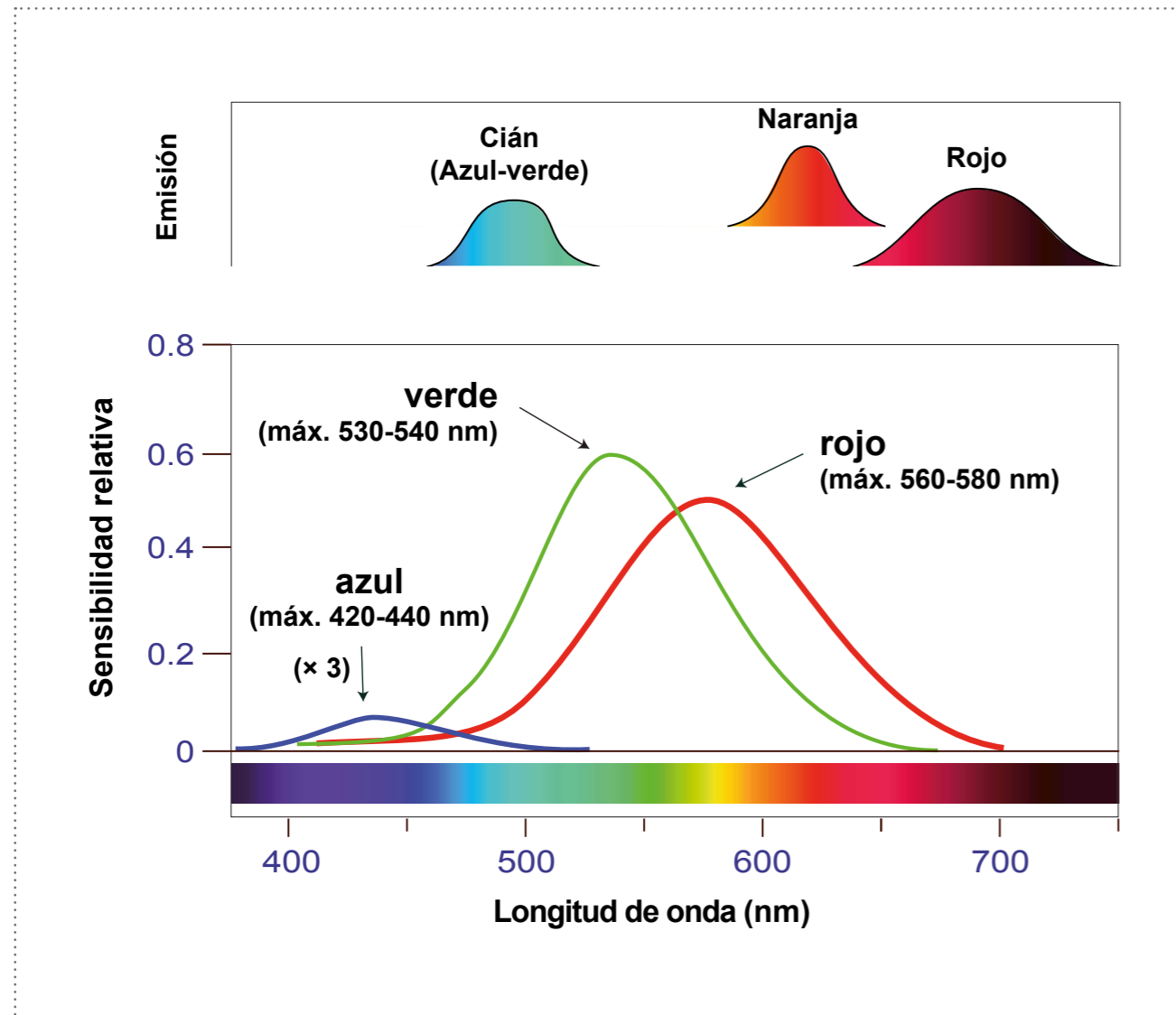


A: los conos son los responsables de la visión del color.

B: estructura química de los fotorreceptores de color del ojo. Cuando la forma *cis* absorbe un fotón de luz, el enlace doble se rompe, de forma que la molécula puede girar ahora 180° alrededor de este enlace antes de que se vuelva a cerrar. De este modo, el isómero *cis* se transforma en el isómero *trans* y el cambio de forma es reconocido por la opsina que le rodea, que envía una señal al cerebro. Una serie de reacciones vuelven a transformar el *trans*-retinal en *cis*-retinal, permitiendo que otro fotón pueda reiniciar el ciclo.

cos, sino que constan de bandas anchas de longitudes de onda. Por eso, mezclas de colores de composición espectral diferente pueden producir la misma sensación de color en nuestro ojo si producen un nivel similar de activación de los tres conos. Por ejemplo, nuestro ojo ve como naranja tanto un color más o menos puro formado por emisiones dentro de la región naranja del espectro como un color compuesto formado por la suma de emisiones de tonalidades rojizas y cian. Los dispositivos como televisiones o impresoras no están diseñados para reproducir el color original, entendido

“Las televisiones no están diseñadas para reproducir el color original sino nuestra percepción del color.”



Arriba: nuestro ojo puede ver como naranja tanto un color más o menos puro formado por tonalidades dentro de la región naranja del espectro como un color compuesto formado por tonalidades rojas y cian.

Abajo: contribuciones de los receptores individuales de color a la sensibilidad total de la fóvea en un sujeto humano determinado (se indican los máximos para un observador medio). El ojo humano prototípico es sensible especialmente al verde, seguido del rojo, y es muy poco sensible al azul (el componente azul es solo un tercio de alto del mostrado). Fuente: G. Wald, *Science*, 1964, 145, 1007.

“Además de por la teoría atómica, John Dalton es conocido por haber sido el primero en describir formalmente los defectos en la percepción de color (el daltonismo).”

CLASIFICACIÓN	INCIDENCIA (%)	
	HOMBRES	MUJERES
Tricromacia anómala	6,3	0,37
Protanomalía (defecto del cono rojo)	1,3	0,02
Deuteranomalía (defecto del cono verde)	5,0	0,35
Tritanomalía (defecto del cono azul)	0,0001	0,0001
Dicromacia	2,4	0,03
Protanopia (ausencia del cono rojo)	1,3	0,02
Deuteranopia (ausencia del cono verde)	1,2	0,01
Tritanopia (ausencia del cono azul)	0,001	0,03
Monocromacia de Bastones (no conos)	0,00001	0,00001

Causes of color (www.webexhibits.org/causesofcolor)

Anomalías y cegueras en la percepción del color.

como una distribución espectral determinada de longitudes de onda, sino nuestra percepción del color, es decir, el efecto fisiológico del color en nuestro cerebro. Estos dispositivos engañan razonablemente bien al ojo de los seres humanos mediante una combinación de solo tres colores (rojo, verde y azul en los dispositivos emisivos como los televisores). No obstante, son seguramente burdas imitaciones para el ojo de las palomas, ya que estas disponen de 5 tipos de conos y pueden distinguir 10 billones de colores.

Además de por la teoría atómica, John Dalton (1766-1844) es conocido por haber sido el primero en describir formalmente los defectos en la percepción de color (el daltonismo) y en proponer que estos defectos estaban relacionados con la decoloración del medio líquido del ojo.¹⁰ Él mismo sufría de dicromacia, es decir, le faltaba uno de los tres tipos de conos, concretamente el verde. Es mucho más común, no obstante, la

tricromacia anómala en la cual se produce un desplazamiento de la sensibilidad de algunos de los pigmentos produciendo distorsiones más o menos graves en la percepción del color. Por cierto, un 8,7% de los hombres sufre alguna anomalía o ceguera en la percepción del color en comparación con solo un 0,4% de las mujeres.

LOS PIGMENTOS EN LA PINTURA¹¹

Los pigmentos utilizados históricamente por los grandes maestros de la pintura son normalmente de origen inorgánico. En la novela “El nombre de la rosa”, Umberto Eco narra la investigación por Guillermo de Baskerville de las muertes de monjes en una Abadía debidas a la lectura de un libro de hojas envenenadas. En realidad, las propias tintas utilizadas en los manuscritos tenían un grado de toxicidad no despreciable. Así, las miniaturas se dibujaban con tintas rojas de cinabrio, es decir sulfuro de mercurio, o de minio, un óxido de plomo.



Una página del *códice del Escorial Grande e general estoria* de Alfonso X el Sabio (1272-1284). El minio se utilizaba como pigmento rojo para la iluminación de letras capitales, márgenes e imágenes en manuscritos medievales (de ahí procede la palabra *miniatura*, que se refería originalmente a estas pequeñas imágenes). Otros pigmentos inorgánicos usuales, de origen mineral o sintético, eran el cinabrio (HgS, *vermellón*), el orpimente (As₂S₃, *amarillo*), el verdigris (verde), el ultramarino (azul oscuro, obtenido del *Lapislázuli*) o la azurita (Cu₃(CO₃)₂(OH)₂, también azul oscuro), además de las características hojas o polvo de oro o plata. También se usaban colorantes orgánicos, procedentes de plantas o animales, como el carmín y el carmesí (rojos) o el índigo (azul).

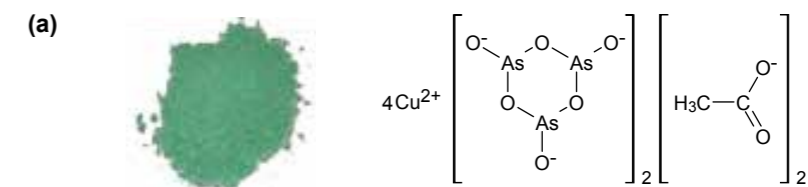
En un libro clásico sobre materiales de pintura, Max Doemer señala que los grandes maestros utilizaban pigmentos como el verdigris debido a la falta de alternativas, a pesar de ser conscientes de su toxicidad y falta de estabilidad.¹² Verdigris es el nombre que se da tanto al pigmento como a la pátina verde que recubre a las piezas de cobre expuestas al aire durante un periodo de tiempo. El pigmento es una mezcla compleja de color verde blanuzco que contiene acetato de cobre(II). Por desgracia, sufre a menudo alteraciones cromáticas al envejecer, oscureciendo y modificando el aspecto visual de las pinturas de una manera antiestética e irreversible.¹³

El descubridor del oxígeno, Carl Wilhem Scheele, sintetizó un nuevo pigmento de color verde en 1775 cuya fórmula fue mejorada y comercializada a partir de 1814 con el nombre de Verde de Maralda o Verde de París. Por desgracia, estos pigmentos contenían arsénico y eran tan baratos que no solo fueron usados por los artistas de la pintura, sino que también se aplicaron masivamente como tintes en la ropa o en papeles pintados. En 1860, el diario Times alertó de que los papeles pintados con estos pigmentos podrían ser responsables de las muertes de muchos niños. Se piensa que el moho de las húmedas casas inglesas podría haber liberado arsénico como gas en forma de dimetilarsina.¹⁴ Williams Morris fue un polifacético diseñador que jugó un papel fundamental en la popularización del papel pintado verde a través de su empresa *Morris and Company*. Morris profesó ideas socialistas y es considerado por algunos historiadores como un precursor de la protección del medio ambiente. Curiosamente, un estudio reciente ha desvelado que los papeles pintados de Morris contenían también arsénico.¹⁵



Arriba: el cuadro "Primavera" fue pintado por Sandro Botticelli alrededor del año 1482. El aspecto deslucido y oscuro se debe a la degradación del verdigris utilizado para representar el fondo de naturaleza verde.

Abajo: (a) Fórmula química del Verde de París. (b) Ilustración de 1848 mostrando un traje probablemente teñido con un pigmento de cobre-arsénico que, de hecho, se utilizó para imprimir la imagen. (c) William Morris (1834-1896) fue artesano, pintor, diseñador, activista político, escritor, poeta e impresor.



Verde de Maralda o Verde de París (1814) (C.I. Pigment Green 21)



El conocimiento de las técnicas y pigmentos utilizados por los maestros de la pintura en las diferentes épocas es clave en la conservación de las pinturas y en la detección de falsificaciones. Han Van Meegeren (1889-1947) fue un pintor y retratista neerlandés, además de un magistral falsificador especializado en el pintor Johannes Vermeer (1632-1675). Para llevar a cabo sus falsificaciones, estudió y replicó los procedimientos técnicos y químicos del siglo XVII. No obstante, al falsificar el famoso cuadro de "La chica de la perla", cometió el error de pintar el turbante con azul de cobalto, un pigmento que no se comercializó hasta el siglo XIX, en lugar de con ultramarino.

DE LOS COLORANTES ORGÁNICOS NATURALES A LOS SINTÉTICOS

Los colorantes se pueden clasificar de múltiples formas. Para un tintorero, por ejemplo, una clasificación útil de los colorantes textiles distinguiría seguramente entre colorantes ácidos y básicos porque, entre otras razones, son aptos para diferentes tipos de telas. Los colorantes son generalmente solubles y tienen que fijarse mediante algún tipo de interacción al tejido (en caso contrario no resistirían su lavado) y un colorante básico

se puede fijar por interacciones iónicas a telas acrílicas modificadas por ácidos. La clasificación natural de los colorantes para un químico de síntesis es seguramente una como la que se muestra en la figura, basada en la estructura química del cromóforo.¹⁶

A la izquierda, el cuadro "Het meisje met de parel (La chica de la perla)", pintado alrededor de 1660-1665 por Johannes Vermeer. A la derecha, Han Van Meegeren en 1945.



Koos Raucamp



Azul de cobalto (CoAl₂O₄)

Diazobenzenos	
Ponceau 4R (E133)	Amarillo ocazo (E110)
Quinonas y antraquinonas	
Azul de indantreno	Alizarina
Indoles e indigoides	
Carmin de índigo (E132)	Tioíndigo
Triarilmetanos	
Verde brillante (E142)	Fucsina
Azul brillante (E133)	
Ftalocianinas	
Ftalocianina azul BN	
Piranos, flavonas y xantenos	
Eritrosina (E127)	
Quinoleínas	
Amarillo de quinoleína (E104)	
Polienos	
Curcumina (E100i)	

Algunos colorantes comunes clasificados según su estructura química. Los números E indicados son los códigos asignados en la Unión Europea a los colorantes que pueden tener un uso alimentario.

REFERENCIAS

- Nassau K., *The physics and chemistry of color*, Wiley, 2001.
- Atkins P., *Atoms, electrons, and change*, Scientific American Library, 1991.
- «La hortensia. Un arbusto repleto de flores» (http://plantas.facilísimo.com/reportajes/arbus-tos/la-hortensia_183988.html), consultado el 11 de enero de 2015.
- Kotz J., Treichel P., Weaver G., *Chemistry and Chemical Reactivity, Enhanced Review Edition*, Thomson, Brooks/Cole, 2006, capítulo 18.
- Tilley R. J. D., *Colour and the optical properties of materials*, 2ª ed., Wiley, 2011.
- Muyskens M., "The Fluorescence of Lignum nephriticum: A Flash Back to the Past and a Simple Demonstration of Natural Substance Fluorescence", *J. Chem Ed.*, 2006, 83, 765.
- Roesky H. W., Möckel K., *Chemical Curiosities*, VCH, 1996.
- Para ver un vídeo del experimento: <https://www.youtube.com/watch?v=OeQtQdSFPXU>
- John Dalton, "Extraordinary facts relating to the vision of colours: with experiments", *Memoirs of the Literary Philosophical Society of Manchester*, 1798, 5, 28 (leído el 31 de octubre del 1794 en la Sociedad Filosófica de Manchester).
- En el mundo de los colorantes se suele diferenciar entre tintes, que son solubles y se aplican disueltos en agua, y pigmentos, que se aplican en sólido.
- Verdigris and other blue and green copper colors [...] had to be used by the old masters because of the lack of other pigments. **They were aware of the dangerous nature and incompatibility of these pigments** and took the precaution of placing them between coats of varnish. Doerner M., *The materials of the artist*, Harcourt, 1934.
- Este fenómeno de oscurecimiento no es todavía muy comprendido, aunque se han sugerido algunas hipótesis. Santoro C., Zarkout K., Le Hô A.-S., Mirambet F., Gourier D., Binet L., Pagès-Camagna S., Reguer S., Mirabaud S., Le Du Y., Griesmar P.I., Lubin-Germain N., Menu M., "New highlights on degradation process of verdigris from easel paintings", *Applied Physics A*, 2014, 114, 637.
- Aunque posteriormente ha sido descartado, se llegó a creer que la muerte de Napoleón en Santa Elena podría haber sido producida por la misma causa.

(a) **Púrpura de Tiro**

BrC1=CC=C2C(=C1)C(=O)N(C2=O)N3C=CC=C(Br)C3=O
6,6'-dibromoindigo (principal componente)

Murex Brandaris

El Cardenal Tavera (El Greco)

El emperador Justiniano Mosaico s. VI Basilica de S. Vitale, Ravena

(b) **Carmin**

CC1=C(O)C(=O)C2=C(O)C(O)C(O)C(O)C2=O
Ácido carminico (E-120)

Cochinilla

(c) **Tekhelet**

(d) **Índigo**

C1=CC=C2C(=C1)C(=O)N(C2=O)N3C=CC=C4C(=O)N(C3=O)C=C4
Índigo

Indigofera tinctoria (añil)

Hasta el desarrollo de la química sintética, los colorantes se extraían de la naturaleza y la dificultad de obtención de muchos de ellos explica que el color de la vestimenta fuera un símbolo de estatus social. La asociación del color de la púrpura de tiro a emperadores y cardenales, por ejemplo, se debe a que eran necesarios 10000 ejemplares de un caracol del mar mediterráneo (*murex brandaris*,) para extraer un gramo del colorante con el que teñir el ribete de una pieza. Un sustitutivo más barato era el carmín, extraído de la hembra de la cochinilla, un insecto parásito de las higueras de pala, originarias de México. La higuera de pala, fue cultivada en las Islas Canarias donde la cochinilla ha sido históricamente una industria vital. De 100000 hembras se puede extraer 1 kg de producto debido al alto contenido de colorante en la hembra adulta (hasta el 21% de su peso seco). Hay colorantes cuyo origen se ha perdido a lo largo de los tiempos sin que existan datos suficientes para deducir su naturaleza, a pesar de tener referencia histórica de su existencia. Un caso singular es el de Tekhelet, un colorante citado en la Biblia Hebrea y cuya forma de producción se pierde en algún momento tras la diáspora judía. La Torá indica expresamente que las vestimentas con esquinas deben tener flecos y que en estos solo se puede emplear Tekhelet como colorante. Los judíos actuales utilizan a menudo flecos blancos en el chal de oración por la imposibilidad de obtener el tinte azul prescrito. El índigo es un colorante de uso muy antiguo que se extraía de la *indigofera tinctoria*, una planta leguminosa cultivada en India. Es también conocido como añil y es el colorante típico de los pantalones vaqueros. A lo largo del siglo XIX, la expansión de la industria textil produjo un aumento considerable en la demanda de colorantes, ocasionando la tala masiva de maderas tintóreas en los bosques

tropicales. Bajo el dominio del colonialismo inglés y de los grandes terratenientes, millones de hectáreas en países como India pasaron de producir alimentos a dedicarse al cultivo del índigo. Las consecuencias fueron que el hambre se extendió y dio origen a revueltas como la de Bengala (1859-1861). La repercusión que tuvo el índigo en el siglo XIX recuerda en alguna medida a los efectos que podría producir la fiebre actual de los biocarburantes si no se establecen políticas adecuadas.

El problema del abastecimiento de colorantes se resolvió con la invención de los colorantes sintéticos. William H. Perkin obtuvo el primero de ellos, la malveína, en 1856, cuando era un joven estudiante de 18 años en el Royal College of Chemistry en Londres. Su profesor, el químico alemán Augusto Wilhelm von Hofmann, trabajaba en el aprovechamiento del alquitrán que se obtenía como subproducto en la producción del gas de alumbrado a partir del carbón de hulla. Los alquitranes contienen cantidades importantes de compuestos aromáticos como el benceno o naftaleno, a partir de los cuales se obtenían sustancias como la anilina y derivados de la misma. La quinina era el único remedio conocido en aquellos días contra la malaria y Hofmann propuso a su alumno que intentara obtenerla a partir de uno de los derivados de la anilina, la *N*-alil toluidina. La hipótesis de Hofmann era que la quinina se podría sintetizar por acoplamiento oxidante de dos moléculas de alil toluidina. Esta propuesta se basaba en que la fórmula molecular de la alil toluidina es la mitad de la fórmula de la quinina, descontando los oxígenos que serían aportados por el oxidante y dos hidrógenos que serían liberados como agua en el proceso de acoplamiento.¹⁷ La reacción no dio los resultados deseados. Hoy en día sabemos que la quinina y la alil toluidina difieren estructuralmente demasiado como para que

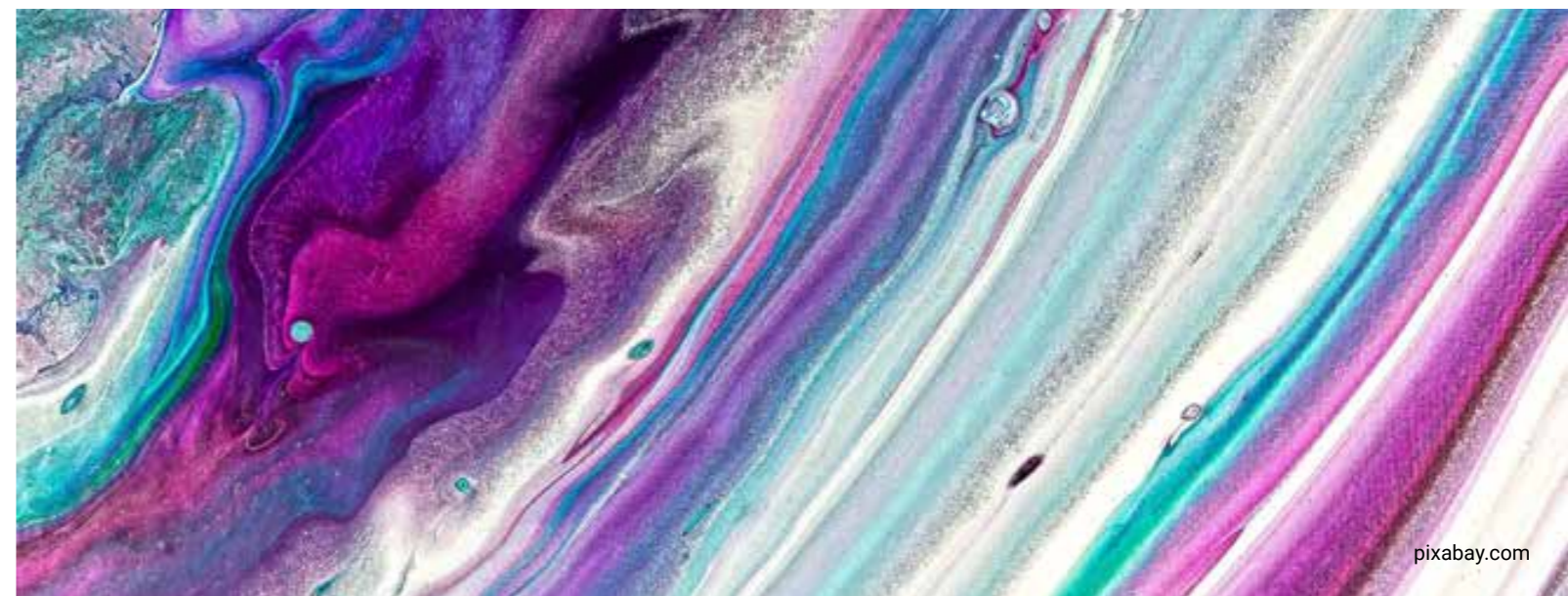
15. Meharg A., "The arsenic Green", Nature, **2003**, 423, 688.
16. Christie R. M., *Colour Chemistry*, Royal Society of Chemistry, **2001**.
17. Perkin W. H., "The origin of the coal-tar colour industry, and the contributions of Hofmann and his pupils", *J. Chem. Soc., Trans.*, 1896, 69, 596.
18. Aunque el término serendipia fue acuñado en 1754, su popularización en el mundo científico se inicia posiblemente a partir de su uso en la revista "Scientific American" en 1955. "Our story has as its critical episode one of those coincidences that show how discovery often depends on chance, or rather on what has been called 'serendipity' – the chance observation falling on a receptive eye". S. E. Luria, "The T2 mystery", *Sci. Amer.*, **1955**, 192 (4), 92.

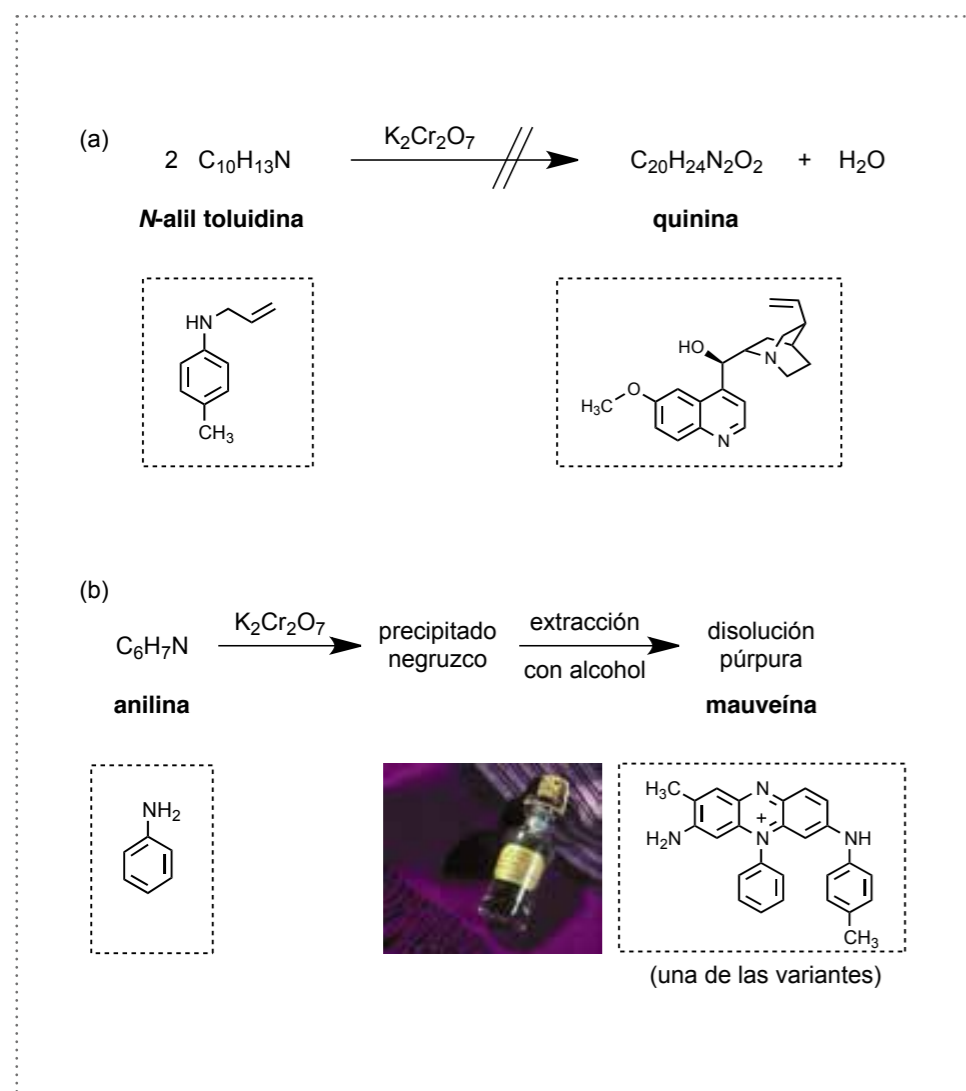
“El problema del abastecimiento de colorantes se resolvió con la invención de los colorantes sintéticos.”

Algunos tintes naturales de importancia histórica:

(a) El púrpura de tiro se obtenía a partir del *murex brandaris* y constituía un símbolo de poder. El principal componente del pigmento es un derivado dibromado del índigo. (b) El carmín se extraía de la hembra de la cochinilla, un insecto parásito de las higueras de pala. (c) Un chal judío con los flecos blancos. (d) El añil se extraía de la *indigofera tinctoria* y es el responsable de la típica coloración de los pantalones vaqueros.

“El índigo es un colorante de uso muy antiguo que se extraía de la *indigofera tinctoria*, una planta leguminosa cultivada en India.”





A: la reacción que William Perkin intentó infructuosamente. La quinina no pudo ser sintetizada hasta 1944, gracias al trabajo de William E. Doering y Robert B. Woodward (premio Nobel de Química en 1965).

B: la reacción que produjo el primer colorante sintético. La malveína es realmente una mezcla de varias moléculas similares a la mostrada, que se diferencian en el número y posición de grupos metilo (provenientes de la toluidina que impurificaba la anilina empleada por Perkin). La fotografía recoge una muestra de malveína preparada por Perkin.

“La malveína no es ni mucho menos la única sustancia química importante que se ha descubierto durante la limpieza de matraces.”

la reacción tuviera posibilidades de éxito. Pero Hofmann y Perkin desconocían la estructura de estas moléculas ya que no sería hasta un par de años después que August Kekulé propondría su teoría de la estructura química. Después de este fracaso, Perkin utilizó una táctica común en síntesis química: estudiar la reacción con una molécula más simple que la alil toluidina como es la anilina. De la reacción con la anilina obtuvo un sólido negro que sugería una síntesis “fracasada”. Pero al limpiar el recipiente con alcohol, Perkin se dio cuenta que se extraía una disolución de color púrpura. La sustancia fue denominada malveína por su color, que recuerda al de algunas variedades de la flor de malva. Tras demostrar que era posible escalar la producción y utilizar en la práctica la sustancia como un tinte, patentó el método de obtención del nuevo colorante y montó una fábrica para producirla. El color malva se puso rápidamente de moda y la popularización del tinte hizo que Perkin se hiciera millonario en poco tiempo.

La malveína no es ni mucho menos la única sustancia química importante que se ha descubierto durante la limpieza de matraces (y seguramente otras muchas han acabado en la pila). Sin embargo, la síntesis de la malveína es mucho más que un descubrimiento casual. Este y otros muchos descubrimientos científicos se podrían describir como el resultado de aventurarse en un camino desconocido donde se encuentran cosas inesperadas que el buen observador tiene la sagacidad de percibir. Los ingleses utilizan el término de serendipia (*serendipity*) para describir estos descubrimientos.¹⁸ Este término proviene del título en inglés de un libro italiano del siglo XVI (*The Three Princes of Serendip*), basado en antiguos cuentos orientales. Narra los viajes y aventuras de tres príncipes de Serendip (el actual Sri Lanka) que, para completar su formación, marchan en una misión. En su camino, no hacen más que encontrar indicios sin relación aparente con su objetivo, pero en realidad necesarios.

La síntesis de la malveína es seguida por la de la fucsina en 1859, por Emmanuel Verguin (1817-1864) en Lyon, y la de la alizarina en 1868 (sus estructuras se muestran en la figura de la página 79). La alizarina es un tinte textil rojo utilizado ampliamente desde los tiempos antiguos gracias a su extracción de la rubia, una planta de la familia de las rubiáceas (*Rubia tinctorum L.*). El tinte había sido aislado y caracterizado en 1826 por el químico francés Pierre Jean Robiquet y fue el primer colorante orgánico natural en ser producido industrialmente. La síntesis de la alizarina tiene dos particularidades dignas de mencionar. La primera es consecuencia de los cambios que las propuestas estructurales de Kekulé habían producido en la química orgánica durante la década precedente. Carl Graebe y Carl Liebermann, ayudantes de Adolf van Baeyer, consiguen elucidar la estructura de la alizarina, considerando que este paso debía de anteceder a los intentos de síntesis. El segundo aspecto destacable es la participación en la síntesis de Heinrich Caro, que había trabajado en mejorar el proceso de extracción de la alizarina en una compañía inglesa y que acababa de ser contratado como director de la BASF (Badische Anilin- und Soda-Fabrik). Esta compañía se fundó tres años antes para fabricar tintes, además de sosa y otros productos químicos necesarios para su fabricación (por cierto, BASF presentó la patente de la alizarina tan solo un día antes de que lo hiciera también Perkin).¹⁹

Pero, seguramente, el acontecimiento central del descubrimiento de los colorantes sintéticos es el gran proyecto de síntesis del índigo que tiene como protagonistas al propio Caro, a Adolf van Baeyer y a Karl

19. Caro H., Graebe C, Liebermann C., “Ueber Fabrikation von künstlichem Alizarin”, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1879**, 3, 359.
20. Wojtkowiak C., *Histoire de la Chimie*, Lavoisier, 1988.
21. “There was an awful rainbow once in heaven: / We know her woof, her texture; she is given / In the dull catalogue of common things. / Philosophy will clip an Angel’s wings, / Conquer all mysteries by rule and line, / Empty the haunted air, and gnomed mine— / Unweave a rainbow, as it erewhile made / The tender-person’d Lamia melt into a shade”, John Keats, *Lamia*, part II, 1820.



Heumann. Los trabajos de Adolf von Baeyer en la síntesis del índigo habían empezado ya en 1865 pero no consiguió un primer método de síntesis hasta 1878, seguido por un segundo método en 1880. No obstante, ninguno de los dos era viable industrialmente. BASF se involucró en el proyecto de encontrar un proceso sintético industrial para el índigo en 1876, pero no fue hasta 1897 que pudo implementarse el proceso ideado por Karl Heumann. Durante estos 20 años, BASF invirtió en la investigación una cantidad superior al capital de la propia empresa (18 millones de marcos-oro que equivaldrían aproximadamente a 5 millones de euros). Los resultados del éxito fueron enormes. BASF pasó de 520 empleados en 1871 a unos 7200 en 1900, incluyendo 500 ingenieros, técnicos e investigadores. Todavía cien años después, BASF producía el 40% de las 17.000 toneladas de índigo que se fabrican aproximadamente al año en el mundo (cantidad suficiente para teñir 800 millones de vaqueros). La contrapartida fue que, mientras la producción del índigo sintético aumentaba espectacularmente, la producción de índigo natural cayó entre 1897 y 1911 de 10000 a 600 toneladas. En India, el cultivo de indigofera prácticamente desapareció al caer de 1.683.328 de hectáreas cultivadas en 1896 a 4289 de hectáreas en 1956. Hoy en día, se encuentran en el mercado unos ochenta mil colorantes que difieren en su composición, propiedades químicas y físicas.

EL NACIMIENTO DE LA INDUSTRIA QUÍMICA MODERNA

Otras grandes compañías químicas alemanas, como Hoeschst, Agfa o Bayer, también nacieron en torno a la fabricación de colorantes. Si el desarrollo de la industria del carbón y la máquina de vapor en la primera mitad del siglo XIX puso en marcha la primera revolución industrial, la síntesis industrial de los colorantes en la segunda mitad del XIX constituye la segunda revolución industrial al dar nacimiento a la industria química moderna. Y es que la síntesis de colorantes tuvo consecuencias que van más allá del interés económico del propio producto. Por un lado, generó cambios radicales de las técnicas industriales y de fabricación de productos de base y semi-acabados, y motivó el diseño de aparatos sofisticados. Por otra parte, fomentó la formación de generaciones enteras de ingenieros y científicos cualificados para la industria, además de poner en marcha una organización moderna y eficiente de la investigación y del desarrollo.

La industria química empezaría pronto a fabricar productos para otras aplicaciones como fármacos, perfumes, fitosanitarios, etc. Hay que pensar, por ejemplo, que en 1870 existían únicamente una decena de productos farmacéuticos de síntesis. El cambio radical de la situación que se produjo en las décadas siguientes



está estrechamente relacionado con los colorantes. El responsable fue Paul Ehrlich (1854-1915), quién desarrolló la quimioterapia, es decir el uso de sustancias químicas para destruir gérmenes patógenos. Ehrlich pensó que si los colorantes podían tinter selectivamente bacilos y bacterias también se podrían utilizar para matarlos selectivamente. Para demostrarlo empezó a buscar agentes bactericidas entre los colorantes. Después de 15 años de investigación, el éxito le llegó estudiando la efectividad contra la malaria de supuestos análogos de "diazobencenos" modificados por sustitución de los átomos de nitrógeno por átomos de arsénico. Una de estas moléculas, la arsfenamina fue comercializada en 1910 con la marca Salvarsan como el primer fármaco eficaz contra la sífilis.

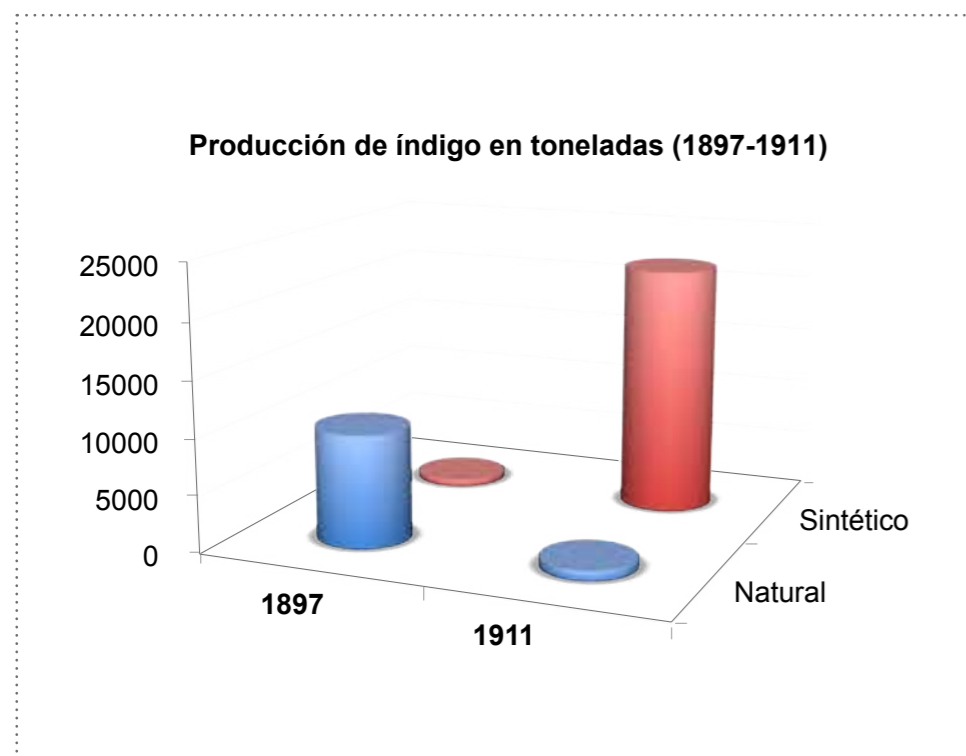
Por supuesto, la industria química no se desarrolló tan solo en Alemania. No obstante, es esclarecedor comparar la situación de Alemania con la de Francia, el país que dominaba la química a principios del siglo XIX.²⁰ Las diferencias en la ley de patentes o el papel de los oponentes al atomismo en Francia hasta muy avanzada la segunda mitad del siglo XIX, con Marcellin Berthelot como respetado representante, son algunas de las razones que explican la pérdida de influencia francesa en la química durante esta época. Pero querría resaltar el papel fundamental de la enseñanza, de las altas escue-

las técnicas alemanas y de la concepción Humboldtiana de una universidad que debía combinar ilustración, formación e investigación. En Francia, en cambio, dominaba una concepción napoleónica de la universidad orientada a la instrucción enciclopédica y separada de la investigación.

A modo de conclusión

El poeta romántico John Keats maldijo a Isaac Newton por haber desnudado al arco iris de su misterio.²¹ Se le puede responder con una famosa cita de Henri Poincaré: "Los científicos no estudian la naturaleza porque es útil, la estudian porque les place; y les place porque es bella. Si la naturaleza no fuera bella, no merecería la pena conocerla, no merecería la pena vivir la vida". Belleza, gozo y conocimiento no deberían de estar reñidos y espero que estas líneas hayan servido a tal propósito.

Ernesto de Jesús Alcañiz
Dpto. de Química Orgánica y Química Inorgánica
Universidad de Alcalá



◀ Evolución de la producción de índigo natural y sintético, 1897-1911.