



ACIDOS Y BASES

Por el

DR. D. V. IRANZO

Catedrático de Química Inorgánica
de la Universidad de Murcia

Los conceptos de ácido y de base, tan fundamentales para el químico, han sufrido, como vamos a ver, una constante evolución a través del desarrollo de la Química. Sin embargo, llama la atención el hecho de que las obras más modernas de Química Inorgánica—como la del profesor Remy "Lehrbuch der Anorganische Chemie" (1943), la de Ephraim "Química Inorgánica (traducción alemana de 1940), Hoffman "Anorganische Chemie" (1941), Philbrick and Holmyard "Theoretical and Inorganic Chemistry" (reimpresión de 1945), Schwarzenbach "Allgemeine und Anorganische Chemie" (1943), Latimer and Hildebrand "Reference Book of Inorganic Chemistry" (reimpresión 1944), la de Emeleus and Anderson "Modern Aspects of Inorganic Chemistry" (1938) y ni siquiera la de Wells, "Inorganic Structural Chemistry" (1945)—no incluyen en sus textos los nuevos conceptos de ácido y base. Limitándose, cuando más, a la exposición de la teoría de Brönsted-Lowry.

La lectura de la "Química General" del profesor Jimeno (1944) me sorprendió con la exposición clara, a la vez que concisa, de los principales conceptos modernos de ácido y de base. Había sido también este autor el primero, que yo sepa, que había llevado a un libro español la citada teoría de Brönsted-Lowry, en la edición de 1941 de su "Química General". Y, lo que todavía es más importante, quien de forma habitual había



hecho uso de esta teoría, en sus explicaciones de clase a partir del año 1940, con resultados manifiestamente positivos.

Encontré el tema tan sugestivo, tan interesante, tan rico en posibles aplicaciones didácticas y de tan amplios horizontes dentro no ya de la Química Inorgánica, sino de la Química en general, que pensé que su publicación podía tener interés, no ya para el químico, que concentra su esfuerzo en el campo inorgánico, sino también, para el que la vida o las aficiones, lo han llevado a zonas más o menos apartadas de él. Este es uno más de los múltiples hechos, que demuestran lo profundo que ha sido el cambio experimentado por la Química, no sólo en lo que afecta a su extensión, sino también a la sistematización de sus conocimientos en forma racional y científica.

Recientemente incorporado a la Universidad de Murcia, como Catedrático de su Facultad de Ciencias, he creído que la única forma a mi alcance de corresponder a la cariñosa acogida que esta Facultad me ha dispensado, era publicar en los ANALES de su Universidad, como prueba de agradecimiento, mi primer trabajo después de ser nombrado para desempeñar la cátedra de Química Inorgánica.

* * *

En los primeros tiempos de la Química, cuando tal vez sería más propio hablar todavía de Alquimia, se llaman ácidos a ciertos cuerpos de sabor a vinagre, que hacen variar el color de ciertas tinturas vegetales—por ejemplo, enrojecen la de tornasol—y que actúan sobre ciertos metales, tierras y álcalis, frecuentemente con efervescencia. Cuando su principio ácido actúa, desaparece, se neutraliza, y al producto originado se le llama «sal neutra», generalmente cristalina y con sabor característico. A partir de este hecho, aparece la noción de bases (de una sal), que tienen sabor a lejía y azulean la tintura de tornasol. De esta forma fueron reconocidos como ácidos no sólo los del azufre, sino también sus anhídridos y el CO_2 , así como el entonces llamado ácido oximuriático (Cl_2).

Entre los muchos defectos que ofrecían estas definiciones, uno de los más fundamentales era que no proporcionaban un criterio cuantitativo comparativo, pues, en general, todos los ácidos enrojecen el tornasol y todas las bases lo azulean, por lo que no resultan comparables entre sí las fuerzas de los diversos ácidos y de las diversas bases.

La primera teoría de importancia de ácidos es la de Lavoisier, que postuló que todos los ácidos eran compuestos de lo que él llamó una base acidificable (un elemento como S ó P) con un principio acidificante: el oxígeno. De aquí proviene la etimología del oxígeno: formador de ácidos.

De los químicos de entonces, la mayoría se adscribió a la teoría de Lavoisier y fueron necesarios varios años y muchos ataques antes de que fuera abandonada.

Por fin, sus detractores pudieron demostrar que: (1) muchos ácidos no contenían oxígeno (HCl , H_2S , Cl_2) y (2) que muchos compuestos binarios de oxígeno, no eran ácidos (K_2O , CaO , etc.). Esta demostración puso de manifiesto la falta de solidez de lo enunciado.

Una teoría de ácidos, rival de la del oxígeno de Lavoisier, fué la del *hidrógeno*, la cual, en esencia, se mantiene todavía en la actualidad. Su principio fundamental es: «un ácido tiene que ser un compuesto de hidrógeno, pero no todos los compuestos de hidrógeno son ácidos». Tanto la teoría clásica de Arrhenius como la moderna de Brönsted, que después hemos de estudiar, son modificaciones de la del hidrógeno.

Humphry Davy, que fué uno de los que más hizo para desechar la teoría del oxígeno, reemplazándola por la del hidrógeno, escribió, en el año 1814: «...la acidez no depende de una sustancia elemental particular, sino de una ordenación peculiar de varias sustancias». Es curioso, que esta misma objeción haya sido hecha, implícitamente, en época reciente, por Luder y Lewis, como veremos al exponer sus ideas.

* * *

Berzelius adopta una forma modificativa de la teoría del oxígeno y considera como ácidos a los óxidos de los no metales y como bases a los óxidos metálicos, dando lugar a su famosa teoría dualista que tan útil ha sido dentro de la Química y de la que todavía hoy se pueden obtener beneficios en la explicación de muchos fenómenos, y que en tiempos bien recientes vuelve a ser desarrollada, desde el punto de vista electrónico, encontrando unas razones lógicas a sus deducciones.

* * *

Posteriormente, Arrhenius enuncia su teoría de la disociación electrolítica, una de las más fundamentales de la Química, que en sus líneas generales se sostiene todavía hoy. En ella dice:

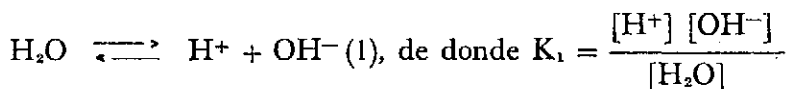
«Un *ácido* es un compuesto de hidrógeno que en soluciones acuosas da iones hidrógeno; una *base* es un compuesto hidroxilado que en soluciones acuosas da iones hidróxilo».

(Observemos que, según esto, CH_4 no es un ácido, a pesar de ser un compuesto hidrogenado, lo que está de acuerdo con las restricciones emitidas por la primitiva teoría del hidrógeno, y tampoco lo son SO_3 ,

ni SnCl_4 , K_2O , NH_3 y $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ no son bases, a pesar de que este último posee el grupo OH).

Acidez y basicidad quedan restringidas, como vemos, a soluciones acuosas y sin relación con la concentración de los iones del disolvente (HCl disuelto en tolueno no es un ácido, ni lo es el H_2SO_4 puro).

Para Arrhenius la neutralidad, por antonomasia, se definía por el estado del agua, cuya constante de disociación se deduce de:



y como la disociación es muy pequeña, podemos suponer:

$$K = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

y si tenemos en cuenta (1):

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

$$\text{por lo tanto: } \begin{cases} \text{en las soluciones de ácidos } [\text{H}^+] > 10^{-7} \\ \text{en las soluciones de bases } [\text{H}^+] < 10^{-7} \end{cases}$$

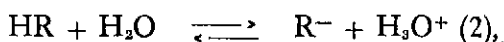
Estas definiciones son claras y quizás resultan adecuadas a las necesidades de aquellos que no han de profundizar en el estudio de la Química. Han permitido la formulación de la fuerza relativa de muchos ácidos y bases solubles en agua, fundándose en la llamada constante de ionización. Sin embargo, son insuficientes, como vamos a ver a continuación, para poder interpretar los conocimientos actuales, especialmente la química de los disolventes no acuosos.

La primera objeción que se puede hacer a la teoría de Arrhenius, es que restringe sus conceptos a las disoluciones acuosas, como si el agua fuera químicamente excepcional, cuando de tal no tiene más que su abundancia y, por lo tanto, el precio. Tres de las propiedades fundamentales del agua son: su poder de disolución—debido a su elevada constante dieléctrica—, su autoionización y la polaridad de su molécula. Pero estas tres propiedades no son exclusivas del agua, sino que las presentan, también otros disolventes.

Así, Franklin ha puesto de manifiesto la semejanza de las reacciones en agua y en amoníaco líquido, haciendo resaltar la analogía entre el sistema de ácidos y bases referidos al agua y el amono-sistema, referido al amoníaco líquido.

Jander y su escuela ya no limitan su estudio a disolventes protolíticos, sino que lo amplían al SO_2 líquido y, muy recientemente, al H_2S líquido. Germann establece un sistema semejante con el cloruro de carbonilo (fosgeno) líquido, etc.

Pero antes de entrar en el estudio de estos sistemas desde un punto de vista general, hemos de hacer notar un hecho fundamental, y es que las moléculas de los ácidos, una vez que se disuelven, dejan de ser tales moléculas, pues no sólo se ionizan, como suponía Arrhenius, sino que, en realidad, reaccionan con el agua, según el esquema:

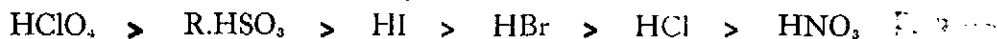


lo cual se pone de manifiesto por la gran cantidad de calor desprendido.

Por lo tanto, en disolución acuosa no tenemos los ácidos, sino sus correspondientes sales de oxonio.⁴⁴

Hantzsch, apoyándose en este hecho, dice que la fuerza de los ácidos fuertes no puede medirse por la constante del equilibrio (2), ya que la formación de las sales de oxonio actúa nivelando sus propiedades, y que, por lo tanto, debe ser medida por su capacidad para formar sales.

La serie de la fuerza de los ácidos fijada de esta manera, se diferencia bastante de la serie fijada por la determinación del «grado de disociación» en solución acuosa, por ejemplo:



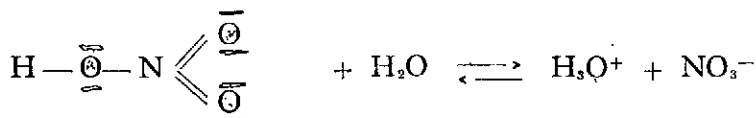
mientras que si tomamos como criterio el «grado de disociación» en disolución acuosa tenemos:



Para apoyar todavía más su razonamiento, estudia los espectros de absorción en la región ultravioleta y observa que el ácido nítrico concentrado presenta un espectro distinto que el diluido; por otra parte, el espectro de absorción del nítrico concentrado es análogo al de los ésteres de dicho ácido, y el espectro de absorción del ácido nítrico diluido es análogo al de la disolución acuosa de sus sales alcalinas y alcalinotérreas. Ahora bien, sabemos que cuando dos compuestos químicos originan espectros del mismo tipo es porque tienen análoga estructura molecular, ya que, en caso contrario, los espectros son de tipo distinto. Según esto, el ácido nítrico concentrado y el diluido tienen distinta estruc-

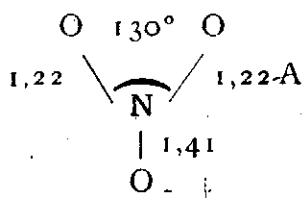
tura, mientras que la del diluido y los nitratos, por una parte, y la del concentrado y sus ésteres, por otra, es semejante.

Como por dilución del ácido nítrico concentrado su espectro de absorción se desplaza lentamente tendiendo al del diluido, tiene que existir un estado de equilibrio entre las dos formas, cuya mejor manera de representación es la siguiente:



(Nosotros formulamos el ión oxonio, aunque Hantzsch realizó sus estudios cuando todavía se admitía la existencia del ión hidrógeno).

Recientemente ha sido aplicada la difracción electrónica al estudio de los ácidos. Este estudio ha permitido determinar que en el caso del ácido nítrico gaseoso los tres átomos de oxígeno están situados en el mismo plano que el átomo de nitrógeno, pero que uno de los tres, parece lógico pensar sea el que soporta el enlace con el átomo de hidrógeno, se encuentra a mayor distancia del átomo de nitrógeno, que los otros dos. La estructura es:



En los oxácidos condensados, los átomos de hidrógeno unen, por medio de puentes de hidrógeno, los grupos vecinos que en solución constituyen los aniones. Los ácidos en estado sólido o líquido están constituidos por grupos A (si representamos un oxácido por H_nA) unidos por puentes de hidrógeno, y la estructura del ácido cristalino dependerá de un número de factores, por ejemplo de la relación del número de átomos de hidrógeno disponibles al número de O, N, etc., en los grupos A entre los cuales se han de formar los puentes de hidrógeno. Esto será más importante que la forma del grupo A. El grupo SO_4 , por ejemplo, es, aproximadamente, esférico, pero en H_2SO_4 existen doble número de átomos de hidrógeno que de grupos SO_4 . Por lo tanto, es posible que cada grupo SO_4 esté rodeado por otros cuatro, cada uno de los cuales está ligado por un puente de hidrógeno entre uno de sus propios átomos



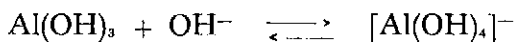
oxígeno y un átomo de oxígeno de un grupo vecino. Los grupos SO_4 están ordenados, por lo tanto, de forma semejante a la de los átomos de carbono en el diamante.

* * *

Antes de pasar a ocuparnos de las modernas teorías de ácidos y bases, conviene recordar lo que Werner y Pfeiffer definieron como *anhidrobases*, que son aquellas sustancias que, según la definición de Arrhenius, no pueden ser bases, pero que por adición de agua funcionan como tales. Por ejemplo, NH_3 , según Arrhenius, no puede ser una base, pues no es un compuesto hidroxilado, y sin embargo con el agua aumenta la concentración de OH^- :



Vemos que estas anhidrobases no emiten iones OH^- , sino que lo que hacen es fijar H^+ . Análogamente, existen *anhidroácidos*, los cuales, en vez de producir iones H^+ , lo que hacen es fijar iones OH^- . Por ejemplo, $\text{Al}(\text{OH})_3$:



Hemos de ver que estos dos conceptos vuelven a surgir con distinto nombre, y se explican con los conceptos recientes.

* * *

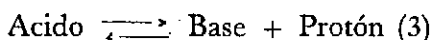
Todas las teorías que rápidamente hemos resumido limitan sus explicaciones a disoluciones acuosas y, por lo tanto, no son aplicables a otros disolventes, puesto que Arrhenius define ácidos y bases en soluciones acuosas.

Brönsted, en Dinamarca y Lowry, en Inglaterra, simultáneamente, en 1923, emiten una nueva teoría de ácidos y bases. Como en realidad es Brönsted quien ha profundizado más en la cuestión, la llamaremos teoría de Brönsted, y en ella desempeña un papel fundamental—como a continuación vamos a ver—el protón.

Brönsted establece una diferencia fundamental entre ácidos y bases, por un lado, y sales, electrolitos, por otro. Las *sales* son agrupaciones iónicas y su conducta se ajusta a las teorías de Debye y Onsager. Los



ácidos y las bases se caracterizan únicamente por una tendencia al intercambio de protones, y quedan definidos por la ecuación de la reacción fundamental:

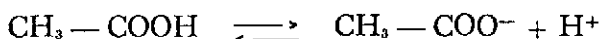


Esta ecuación evidencia dos cosas: 1.ª, que un ácido tiene que ser, forzosamente, un compuesto hidrogenado; 2.ª, que una base puede ser, en principio, una sustancia cualquiera.

Al residuo del ácido que queda después de ceder éste el protón se le llama *base conjugada* del ácido. Es decir, en el proceso

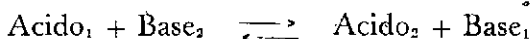


A^- es la base conjugada del ácido HA. El ácido y la base que están relacionados por esta expresión forman un sistema ácido-base. Por ejemplo, el ácido acético y su base conjugada, el ión acetato, constituyen un sistema ácido-base:

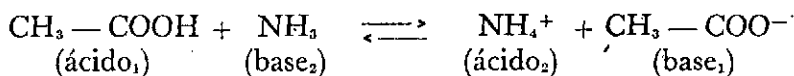


El ión hidrógeno, el protón, debido a su pequeño diámetro, $10^{-8} \text{ \AA}$, comparado con el del ión que en tamaño le sigue inmediatamente, el Li^+ , que es del orden de $1 \text{ \AA}$, posee lo que pudiéramos llamar, de forma intuitiva, gran «densidad de carga» (carga : radio) positiva, lo cual hace que tenga tal apetencia electrónica, electrofilia, que no puede existir aislado en solución. Es decir, que inmediatamente que se produce un ión hidrógeno, éste se combina, por enlace coordinado, con otra molécula, para adquirir la estructura del gas noble helio.

Por lo tanto, el proceso (3), es decir, el funcionamiento de un ácido como tal, no puede ocurrir si no existe una sustancia capaz de fijar el protón, una base. Lo cual significa que un sistema ácido-base no puede representarse según el esquema (3), sino según:



Por ejemplo, volvamos al caso ya citado del ácido acético y su base conjugada, el ión acetato, y supongamos que se disuelve en amoníaco líquido. Tendremos:



$\text{CH}_3 - \text{COOH}$ será un ácido, porque ha cedido un protón.

$\text{CH}_3 - \text{COO}^-$ será su base conjunta, porque es lo que ha quedado después de la cesión.

NH_3 será una base, porque ha fijado un protón.

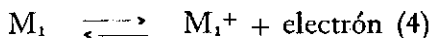
NH_4^+ , cuando consideremos el fenómeno de derecha a izquierda, será un ácido, cuya base conjugada es NH_3 .

Veamos otro ejemplo. La solución de ácido clorhídrico en agua:



siendo HCl un ácido, Cl^- su base conjugada, OH_3^+ un ácido y H_2O su base conjugada.

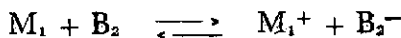
Si recordamos los conceptos de oxidación-reducción vemos que entre los sistemas ácido-base y re-dox existe un paralelismo sorprendente. Un reductor es, decíamos, toda partícula, átomo, ión o radical que puede ceder electrones, y el proceso sería:



pero como el electrón no puede existir libre en disolución, para que el proceso (4) pueda ocurrir es necesario que exista otra partícula, la oxidante, que fije dicho electrón, es decir:

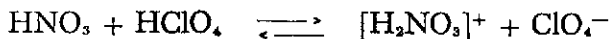


y el proceso total es:



De la misma forma que hemos podido establecer la serie electroquímica, basada en la dificultad creciente, que en ella presentan los elementos para ceder electrones, y decir: un elemento cualquiera es más reductor que todos los que se hallan por debajo de él en dicha serie electroquímica y más oxidante que los que están por encima, podremos establecer una serie comparativa de fuerza de ácidos y decir: un compuesto es más ácido que todos los que se encuentran debajo de dicha serie y más básico que todos los que están encima.

Así es posible que el ácido nítrico pueda ser, en condiciones adecuadas, una base y dar con el ácido perclórico el perclorato de nitronio:

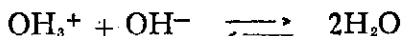


Es decir, que la única diferencia que existe entre un sistema ácido-base y un sistema re-dox es que el primero es un fenómeno de transferencia protonica y el segundo de transferencia electrónica.

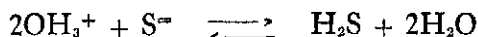
La aptitud de las distintas bases para fijar protones es muy diferente. Por ejemplo, los aniones Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} y ClO_4^- tienen muy poca aptitud para fijar protones, por lo que son bases débiles, en tanto que los ácidos HCl , HNO_3 , H_2SO_4 y HClO_4 , de los cuales derivan aquéllas, que ceden los protones con gran facilidad, son ácidos fuertes. En cambio, CO_3^{2-} , ClO^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ y OH^- , aniones de ácidos débiles, que fijan protones con gran avidez, son bases fuertes.

En este sistema, por lo tanto, se incluyen en la categoría de ácidos o donantes de protones: 1) Todas las sustancias hidrogenadas, moléculas neutras, denominadas antes ácidos, que en estado puro son covalentes. 2) Cationes, como OH_3^+ , NH_4^+ y todos los cationes trivalentes hidratados y los divalentes de los grupos *b* de la clasificación periódica, tales como $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+++}$ y $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{++}$. 3) Aniones tales como HSO_4^- , HCO_3^- , H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} .

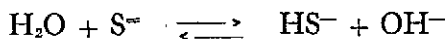
El ión oxonio también es un ácido y cede protones a otras sustancias. Si en solución acuosa se neutraliza un ácido con un hidróxido metálico, el ión oxonio cede un protón, actúa como ácido, al ión hidróxilo, y resultan dos moléculas de agua:



Con el ión sulfuro la reacción es semejante, actuando también de ácido:



El ión hidróxilo es mucho más básico que el ión sulfuro. El agua, como hemos visto antes, es base, pero también puede ser ácido, aunque muy poco activo, y cede protones a cualquier sustancia que tenga menos pronunciadas las propiedades ácidas. Por ejemplo, con el ión sulfuro:



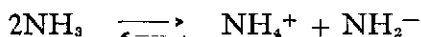
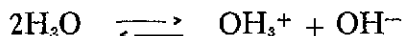
La nueva definición de base, como fijadora de protones, es de gran

sencillez y amplitud; pero indudablemente esta definición y la clasificación de las bases constituyen la mayor divergencia con respecto a lo que habitualmente estamos acostumbrados a usar. Por otra parte, la definición anterior de base hace aparecer juntas, sustancias de carácter divergente, sin más relación que la de fijar o retener protones, en una forma u otra.

Si se aceptase rigurosamente la definición de base, como la de sustancia que puede fijar protones, KOH y NaOH no serían bases. El ión OH^- , que originan en solución, se puede combinar con el protón, pero el KOH como un todo no puede hacerlo. Pero ya Brönsted sugirió extender el término base de manera que comprenda no sólo a las sustancias que se combinan directamente con el protón, sino también a las sustancias, tales como KOH y Na_2CO_3 , que dan iones básicos que son capaces de unirse con el protón (OH^- y CO_3^{2-} , respectivamente).

Lo más característico de la teoría de Brönsted es la aplicación de la definición de ácidos que acabamos de dar, a reacciones en cualquier disolvente anfiprótico, es decir, a cualquier disolvente cuya molécula pueda fijar un protón para formar un ión *lionio* o perder un protón para formar un ión *liato*. Los iones lionio y liato del agua son los iones oxonio e hidroxilo; los de amoníaco, los iones amonio y amino; los del alcohol etílico, los iones etiloxonio, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$, y etóxido, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, y los del ácido acético, $\text{CH}_3 - \text{COOH}_2^+$ y $\text{CH}_3 - \text{COO}^-$.

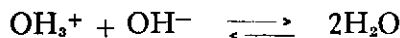
Ya hemos dicho que Franklin ha puesto de manifiesto la gran analogía existente entre las reacciones en agua y en amoníaco líquido, debida a las semejanzas que presentan el agua y el amoníaco líquido, cuyas respectivas ecuaciones de ionización son:



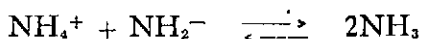
Así, del mismo modo que hemos visto que los ácidos fuertes, disueltos en agua, existen principalmente en forma de sales de oxonio, OH_3^+X^- , en amoníaco se encuentran en forma de sales de amonio, NH_4^+X^- .

A los óxidos, K_2O , corresponderá en el sistema amono K_3N , y a los hidróxidos, KOH, K_2HN y KH_2N .

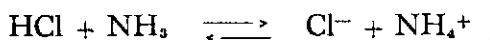
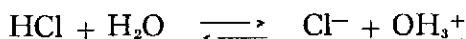
Si esto es cierto, sabemos que en el sistema acuo:



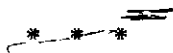
y lo mismo deberá ocurrir en el sistema amono:



Por último, vamos a demostrar que si el HCl era un ácido en el acuosistema, también lo es en el amono:



En ambos casos ha cedido un protón, ha actuado como ácido, protón que ha sido fijado por la molécula del disolvente, que por lo tanto habrá actuado de base.



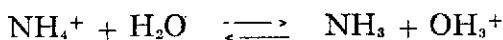
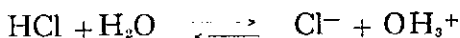
La teoría de Brönsted, que acabamos de exponer, la podemos condensar en los ocho puntos siguientes:

1.—El comportamiento ácido-base es independiente del disolvente sin estar sometido de forma concreta a ninguno, e incluye la acción de todos los disolventes protolíticos.

2.—Los iones son ácidos o bases, lo mismo que las moléculas sin carga.

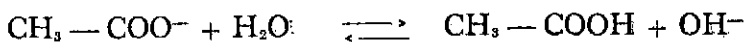
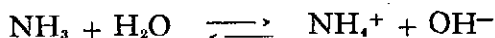
3.—Un ácido y una base reaccionan, pero no para producir una sal y el disolvente, sino para formar un nuevo ácido y una nueva base.

4.—La ionización ácida y la solvolisis ácida son fenómenos completamente semejantes. Por ejemplo, comparemos la ionización del ácido clorhídrico y la hidrólisis de las sales amónicas:



vemos que en ambos procesos HCl y NH_4^+ son ácidos, puesto que han cedido protones, y H_2O es una base, puesto que ha fijado el protón cedido por HCl y NH_4^+ , respectivamente. En resumen, los dos procesos constituyen una mera transferencia protónica.

Si comparamos la ionización básica y la solvolisis básica, vemos que también son semejantes. Por ejemplo, la ionización del amoníaco y la solvolisis de los acetatos:



En las dos reacciones, el agua ha cedido un protón, ha actuado como ácido, a NH_3 y CH_3-COO^- , respectivamente, que al aceptar dicho protón se han comportado como bases. Siendo también éste, como en el caso de HCl y NH_4^+ , un fenómeno de transferencia protónica.

5.—La teoría de Brönsted está de acuerdo con las anteriores en llamar a sustancias como HCl «ácidos». Sin embargo, los ácidos solvatados, tales como OH_3^+Cl^- y NH_4^+Cl^- , no son ácidos, sino que contienen los ácidos OH_3^+ y NH_4^+ , respectivamente, y KOH y KNH_2 no son bases, sino que contienen las bases OH^- y NH_2^- .

6.—Algunos aniones, como ClO_4^- y RSO_4^- , son bases; los cationes sin solvatar Fe^{+++} y R_4N^+ no son, ni ácidos ni bases, aunque los solvatos hidrogenados son, en general, ácidos:



7.—Algunas sustancias, como SO_3 , BCl_3 y CO_2 , las cuales fueron consideradas en algunas teorías anteriores como ácidos, no lo son.

8.—Se puede establecer una estrecha analogía entre los sistemas ácido-base y re-dox. Y entre la serie de fuerza de ácidos y la serie electroquímica.

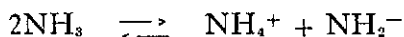
* * *

De las primeras teorías de ácidos y bases a la de Brönsted es mucho el camino recorrido. Sin embargo, el concepto de ácido sigue restringido a las sustancias hidrogenadas capaces de emitir protones. Desde el momento en que Jander y su escuela estudian la química del sulfuroso líquido y consideran, que su disociación obedece a la ecuación:



$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

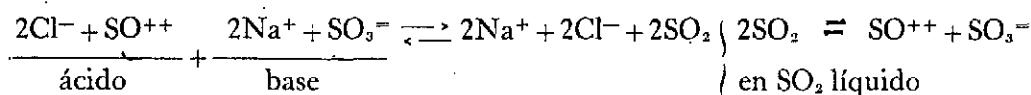
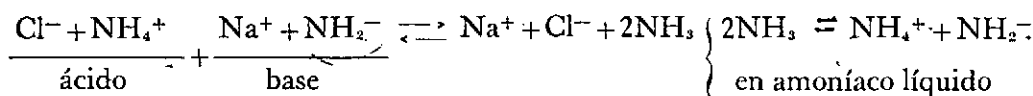
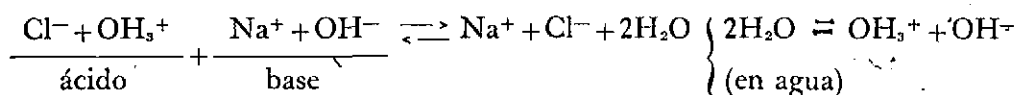
análoga en todo a las:



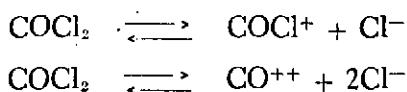
se observa que es necesario un concepto más amplio, y Germann define como ácidos aquellos compuestos que, en disolución, producen el mismo catión que el disolvente, pero distinto anión. Y como bases las sustancias que en disolución presentan el mismo anión que el disolvente, pero distinto catión.

Según esto, en el acuo-sistema serían ácidos los compuestos que produzcan iones OH_3^+ y bases los que produzcan iones OH^- . En el amono-sistema: ácidos los que produzcan iones NH_4^+ y bases los que den iones NH_2^- . En sulfuroso líquido, ácidos los que den iones SO^{++} , los compuestos de tionilo, y bases los que den iones SO_3^- , los sulfitos.

Veamos tres reacciones semejantes en cada uno de dichos disolventes:

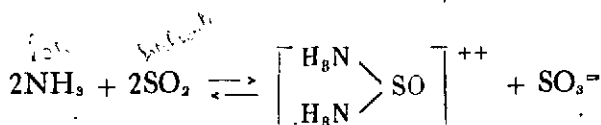


De la misma forma podríamos haber expuesto y explicado el caso del cloruro de carbonilo (fosgeno) líquido, cuya disociación se supone obedece a las dos siguientes ecuaciones:



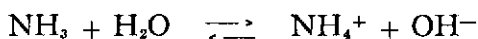
Vemos que estos conceptos de ácido y base comprenden por completo los expuestos en la teoría de Arrhenius, pues ya hemos indicado que el protón no puede existir libre en disolución y que en presencia de agua se combina con ésta para dar OH_3^+ . Por lo tanto, la definición que da Germann de ácido abarca a la de Arrhenius. Respecto a la de base, en el sistema acuo, son idénticas ambas definiciones: sustancias que producen iones OH^- . Pero Germann amplía el concepto a campos más extensos.

Si añadimos amoníaco a sulfuroso líquido, la reacción que se produce es:



por lo tanto, NH_3 es una base, puesto que produce iones SO_3^- , el anión del disolvente.

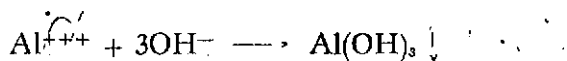
La reacción es análoga a la del NH_3 con el agua:



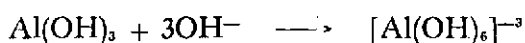
Y el sulfito de la adición de NH_3 a SO_2 líquido puede ser neutralizado por la adición de cloruro de tionilo, un ácido. De la misma forma que el NH_4OH puede ser neutralizado en solución acuosa por adición de ácido clorhídrico.

Sabemos que en el sistema acuo, existen casos de anfoterismo, sustancias, como $\text{Al}(\text{OH})_3$, que pueden funcionar como ácidos y como bases. Vamos a ver la semejanza de comportamiento de los iones aluminio en agua y en SO_2 líquido.

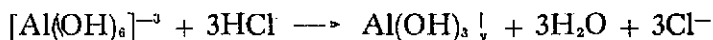
En agua:



soluble en exceso de base, por formar el hidroxido-aluminato:

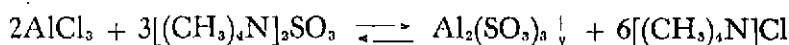


Si ahora acidificamos la solución, al llegar a un determinado pH tenemos:

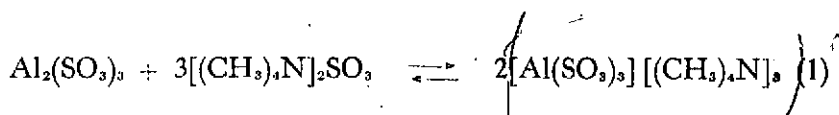


precipitando de nuevo el hidróxido aluminico.

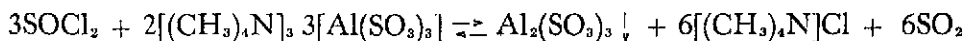
En sulfuroso empleamos la base sulfito de tetrametilamonio:



el sulfito de aluminio precipitado es soluble en exceso de base, sulfito de tetrametilaminio, análogamente al $\text{Al}(\text{OH})_3$, que era soluble en exceso de KOH :



Y de la misma forma que si acidificamos el hidroxio-aluminato precipita nuevamente $\text{Al}(\text{OH})_3$, al acidificar la solución (1) con un ácido, cloruro de tionilo, vuelve a precipitar el $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$:



* * *

A todas las teorías expuestas hasta ahora se les puede hacer la misma objeción que hacía Devy a la teoría del oxígeno de Lavoisier: no tienen en cuenta la estructura molecular.

Además, no son aplicables a disolventes no ionizables, tipo clorobenceno, donde, vamos a ver, pueden ocurrir fenómenos completamente semejantes a los descritos antes en disolventes iónicos y definidos en relación con los iones del disolvente. Por esta razón, se hacían necesarios nuevos conceptos de ácido-base que permitieran aplicarlos a este tipo de disolventes.

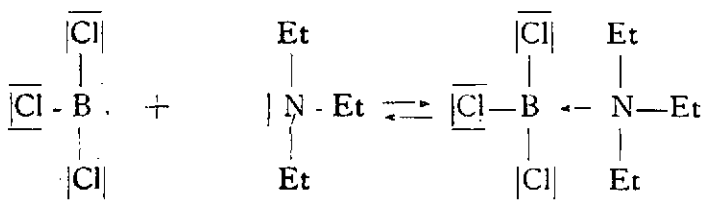
X Luder y Lewis hacen una nueva clasificación de ácidos y bases, la cual está fundamentada en el siguiente hecho experimental:

El violeta cristal es un indicador que da el mismo cambio de color con muchos disolventes. Cuando se valora hidróxido sódico con ácido clorhídrico, en agua, usando violeta cristal, como indicador, la solución es violeta mientras está básica y amarilla cuando se hace ácida. El amarillo aparece a un pH bajo. En el punto de equivalencia, se observa color gris verdoso. La piridina y la trietilamina también se pueden valorar con ácido clorhídrico, de la misma forma. Por lo tanto, la piridina y la trietilamina son bases. Si la piridina se disuelve en un disolvente inerte, tal como clorobenceno, al añadir violeta cristal, se observa el mismo color violeta que en los casos anteriores. Si ahora a la solución básica de piridina se añade tricloruro de boro o cloruro estánnico, el color también cambia a amarillo. Realizada la acción cuidadosamente, también puede observarse el color gris verdoso. Luego el tricloruro de boro y el cloruro estánnico son ácidos. Si se añade trietilamina, acetona o cualquier otra base de fuerza media, el color cambia nuevamente a violeta. Se pueden realizar valoraciones semejantes a ésta, en otros disolventes, con otros indicadores y con otros ácidos y bases, pero sin que ninguno contenga iones hidrógeno o hidróxilo. Esto evidencia que existe una diferencia constitucional en las moléculas de los ácidos y de las bases y que esta diferencia es, por tanto, independiente del disolvente. Lo cual hace suponer que en la estructura de la molécula de todos los ácidos existe algo de común a todas ellas y lo mismo en la de las bases.

La propiedad común a la molécula de todos los ácidos es ser lo que Sidgwick llamó *aceptores*. Y la de las bases *donadores* o *donantes*. Desde el punto de vista de Lewis y de Luder, los ácidos y las bases coinciden completamente con la clasificación de Sidgwick de aceptores y donantes de pares de electrones.

Una base tiene uno o más pares electrónicos solitarios, los cuales pueden actuar en la formación de enlaces coordinados. Un ácido acepta uno o más pares de electrones de una base para formar enlaces coordinados entre el ácido y la base. En términos electrónicos: *una base, es base porque puede dar un par de electrones, para formar un enlace coordinado. Un ácido es ácido porque puede aceptar un par de electrones para formar un enlace coordinado. La neutralización es la formación del enlace coordinado entre el ácido y la base.*

Por ejemplo, cuando la trietilamina neutraliza al tricloruro de boro:



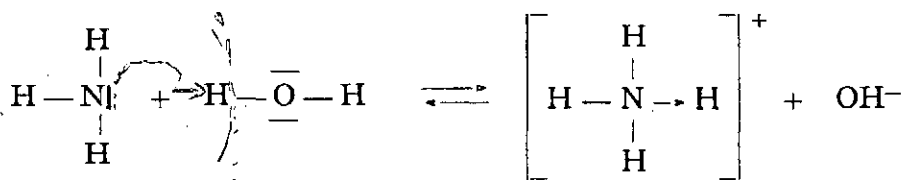
el BCl_3 es un ácido porque acepta un par de electrones para completar el octeto del átomo de boro. La trietilamina es una base porque el átomo de nitrógeno tiene un par de electrones, el cual aporta para formar un enlace coordinado entre el ácido y la base. La formación del enlace coordinado, neutralización, destruye las propiedades distintivas del ácido y de la base.

Esta extensión de nuestras ideas de ácidos y bases es comparable al reconocimiento de la naturaleza electrónica de los procesos re-dox. Los ácidos y los oxidantes son agentes electrofílicos, mientras que las bases y los reductores son agentes electrófilos. Por otra parte, recoge e interpreta la objeción ya citada de Davy de que el comportamiento ácido o base era función de la estructura molecular.

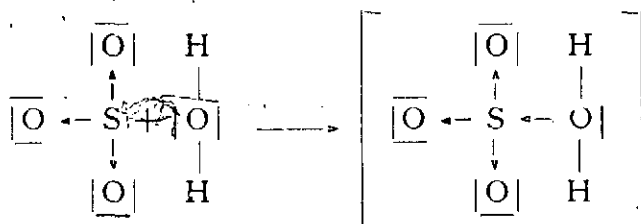
Si ahora recordamos lo que Werner y Pfeiffer llamaron anhidrobases, sustancias que eran bases *en potencia*, tal como NH_3 , vemos que en la teoría electrónica también son bases, pues tienen pares de electrones solitarios que pueden actuar en la formación de un enlace coordinado. En el caso concreto del NH_3 , el par de electrones solitarios del nitrógeno enlaza coordinativamente a uno de los hidrógenos del agua,



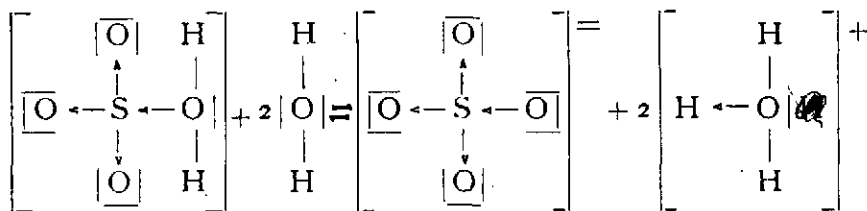
formando el ión NH_4^+ , y queda libre, en forma iónica, el OH^- , con lo cual, según la teoría clásica, se forma una base:



Por un comportamiento análogo, vemos que el SO_3 es un anhídrido-ácido, pues posee un hueco para un par electrónico, que le suministra el oxígeno del agua de la forma siguiente:

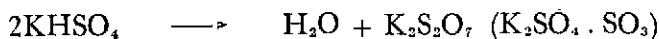


y en presencia de más agua, sufre la ionización:

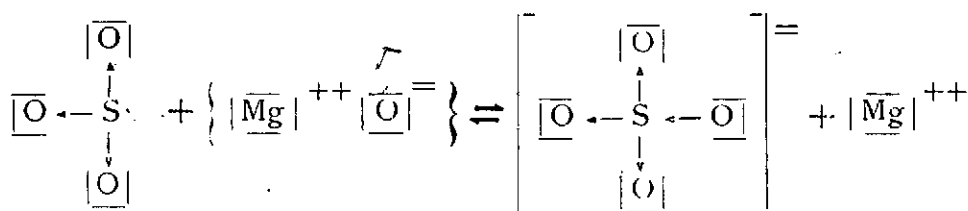


Y la definición de Berzelius de que los óxidos de los no metales eran ácidos coincide con la de Lewis y Luder, pues ofrecen huecos electrónicos.

En la llamada disgregación ácida, con el bisulfato, la acción ácida no es debida al hidrógeno del KHSO_4 , puesto que se elimina en forma de H_2O antes de que haya ocurrido la disgregación, sino al SO_3 , que se forma:



y este SO_3 reacciona con el óxido metálico, por ejemplo, MgO (Mg^{++}O^-), según el esquema:



El $\left\{ \boxed{\text{Mg}}^{++} \overline{\boxed{\text{O}}}^- \right\}$ es una base, según Berzelius, porque es óxido de un metal y, según Luder y Lewis, porque posee pares de electrones solitarios que pueden formar un enlace coordinado.

Se puede considerar al agua como producto de la neutralización del ión hidrógeno por el ión oxhídrido. El protón es un ácido, porque tiende a aceptar un par de electrones de una base para completar la capa electrónica K. El ión oxhídrido es una base, porque tiene un par de electrones solitarios que puede hacer actuar en un enlace coordinado. La formación del enlace coordinado entre el protón y el ión oxhídrido es la neutralización. La acidez relativa del agua se puede comparar con la de otros disolventes. Por ejemplo, el ácido acético glacial es más ácido y el amoníaco líquido más básico que el agua. En términos electrónicos esto significa que la molécula de ácido acético tiene una mayor tendencia a aceptar un par de electrones que la del agua y que la molécula de amoníaco tiene mayor tendencia a dar un par de electrones.

* * *

Vemos, pues, que en estas definiciones de ácidos y bases quedan comprendidas todas las que hasta ahora habíamos dado, sin destruir ninguna de ellas; por lo tanto, no se ha hecho más que ampliar los conceptos, ampliación que ha sido necesaria para poder profundizar y explicar los hechos que la Química, en su constante evolución progresiva, va descubriendo y que, como ciencia que es, tiene que tender a razonar, ordenar y sistematizar.

La teoría de Arrhenius limita su alcance a disoluciones acuosas. La de Brönsted y Lowry es aplicable a cualquier disolvente protolítico. German, con sus ideas, permite ampliar los conceptos a cualquier disolvente autoionizable, aunque no sea hidrogenado. Luder y Lewis logran localizar la conducta de ácidos y bases exclusivamente en sus respecti-

vas estructuras moleculares y, por tanto, hablar de ácidos y bases prescindiendo del disolvente.

Pero además, en la exposición y aplicación de estos conceptos, podremos detenernos allí donde la realidad nos lo aconseje, puesto que nada incompatible existe entre ellos, ya que, como se ha indicado antes, cada una de las nuevas definiciones no ha destruido a ninguna de las anteriores, sino que la ha ampliado, a la vez que la incorporaba.

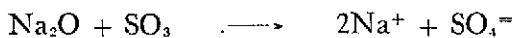
* * *

Usanovitch, de la Universidad Asiática Central, de Tashkent, ha dado un nuevo paso en la generalización de los conceptos de ácido y base. Lo mismo que a Luder, a Usanovitch no le satisface la limitación que Brönsted impone al concepto de ácido al considerar como consustancial con su naturaleza la presencia del hidrógeno. ¿Acaso el hidrógeno, por muy excepcionales que sean su estructura y propiedades, puede llevar incluida la definición de un concepto tan general como el de ácido, que, prácticamente, preside la inmensa mayoría de los fenómenos químicos?

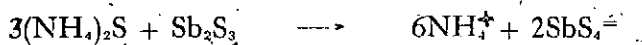
Pero, además, en la exposición y aplicación de estos conceptos, po-Luder al fijar el papel que los electrones juegan en el concepto de ácido. Para él no es necesaria la intervención coordinativa de pares de electrones solitarios, sino que para él el concepto de acidez y basicidad reside, más generalmente, en el simple carácter electrofílico o nucleofílico, respectivamente, que presentan las moléculas. Un ácido es un cuerpo que puede formar sales con las bases y, por lo tanto, producir la salificación; originar cationes (H^+ u otros) y adicionar aniones o electrones libres.

De esta forma, la teoría de Brönsted queda incluida como un caso particular. Pero aún hay más; Usanovitch, al identificar la acidez con la electrofilia, generaliza el concepto hasta incluir en él otro fundamental de la química, el de oxidación-reducción. Con este criterio, es correcta la idea primitiva, ya citada, de considerar el cloro—ácido oximuriático—como ácido.

Veamos algunos ejemplos de sistemas ácido-base desde el punto de vista de Usanovitch:



El óxido de sodio es una base, porque desprende el anión O^{2-} , y el trióxido de azufre es un ácido, porque lo fija.



El sulfuro amónico es una base, porque desprende el anión $S^{=}$, etc.

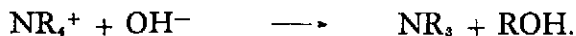
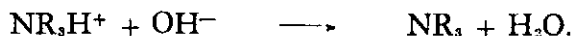


El sodio es una base, porque ha perdido un electrón, y el cloro un ácido, porque lo ha ganado. En este ejemplo queda bien patente la analogía entre el oxidante y el ácido, por una parte, y el reductor y la base, por otra. Desde el punto de vista puramente intuitivo, ¿quién puede dudar de que el sodio tiene un carácter básico, puesto que con él se puede neutralizar un ácido, en el sentido corriente de la palabra, sin más diferencia que el desprendimiento de hidrógeno en el fenómeno de neutralización, en lugar de agua, cuando empleamos una base corriente—según el concepto clásico—como el hidróxido sódico?

Recíprocamente, el cloro neutraliza el hidróxido sódico.

Con este criterio, se incluye también el carácter ácido que el bisulfato potásico tiene en la ya citada disgregación ácida, que, como hemos dicho antes, según el concepto de Brönsted no tendría sentido, puesto que el hidrógeno se elimina en forma de agua, al elevar la temperatura, mucho antes de que empiece la acción disgregante de la sal fundida. El carácter ácido del SO_3 no reside en la facultad de ceder iones hidrógeno, que no tiene, ni aun siquiera en la facultad de fijar pares de electrones libres, como el concepto de Luder exige, sino de manera absolutamente general, en su capacidad de fijar aniones—en este caso $O^{=}$.

Otro ejemplo es el del NR_4^{+} . Para Brönsted, NR_3H^{+} es un ácido, mientras que NR_4^{+} no lo es. Para Usanovitch, los dos son ácidos, porque ceden cationes a las bases:



Según estas ideas, normalmente, han de ser más básicos los óxidos de los metales de valencias bajas (alcalinos y alcalinotérreos) que los de valencias superiores.

Estos conceptos de Usanovitch no requieren, como los de Luder, el utilizar constantemente la estructura electrónica de las moléculas; por lo tanto, son más asequibles y fáciles de utilizar. Sin embargo, en su afán de generalizar, desdibujan los límites entre dos conceptos tan fundamentales como el de re-dox y el de ácido-base.

Murcia, diciembre de 1945.

