

La segunda entrega de la traducción del trabajo original de Pearson sobre ácidos y bases duros y blandos, sin duda un artículo clásico. La primera parte fue publicada en el número de octubre-diciembre de 1997, páginas 208-215.

## Segunda parte, teorías subyacentes

# Ácidos y bases duros y blandos\*

Ralph G. Pearson

Debe hacerse énfasis de nuevo que el principio de ABDB pretende ser de naturaleza fenomenológica. Esto significa que deben existir razones teóricas que apoyan y explican los hechos químicos resumidos en él. Parece claro que no hay una única simple teoría que funcione. Para explicar la estabilidad de los complejos ácido-base, tales como A:B, será necesario tomar en consideración todos los factores que determinan la fuerza de los enlaces químicos.

Cualquier explicación debe finalmente estar apoyada en las interacciones que se den en el propio complejo A:B. Los efectos de solvatación, aunque importantes, no serán por ellos mismos la causa de la separación de los ácidos de Lewis en dos clases, cada una con su comportamiento particular. Desde luego, una gran parte de las interacciones soluto-disolvente son en sí mismas interacciones ácido-base. (Drago, 1965)

Con respecto al enlace en A:B, se han propuesto varias teorías por diferentes autores interesados en algunos aspectos especiales de la complejación ácido-base.

La explicación más antigua y más obvia puede llamarse la teoría iónico-covalente. Viene de las ideas de Grimm y Sommerfeld para explicar las diferencias entre las propiedades del NaCl y el AgI. Se asume que los ácidos duros se unen a las bases principalmente por medio de fuerzas de tipo iónico. Dicho enlace iónico se vería favorecido por una elevada carga positiva y un pequeño radio iónico. Las bases con una carga negativa grande y un tamaño pequeño estarían unidas con más fuerza, por ejemplo el OH<sup>-</sup> y el F<sup>-</sup>. Los ácidos blandos se unen a las bases blandas principalmente por medio de enlaces covalentes. Para que se dé un buen enlace covalente, los dos átomos deben ser de tamaño y electronegatividad similar. Para muchos ácidos blandos, el enlace iónico sería débil o no existente debido a la baja carga o a la ausencia de ésta. Debe señalarse que, un centro muy duro tal como el I(VII) en el peryodato o Mn(VII) en el MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, tendrá seguramente mucho carácter covalente en sus enlaces, de modo que la carga real se reduce muy por debajo del +7. De cualquier manera, existirá una fuerte polaridad residual.

La teoría de enlace  $\pi$  de Chatt (Chatt, 1956, 1958) parece

especialmente apropiada para los iones metálicos, pero también puede aplicarse a muchas de las especies de la tabla 4 (parte I de este artículo). De acuerdo con Chatt, la característica importante de los ácidos de tipo (b), es la presencia de electrones  $d$  externos, débilmente atraídos, que pueden formar enlaces  $\pi$  donando densidad electrónica a los ligantes apropiados. Tales ligantes serán aquellos en los cuales hay orbitales  $d$  vacíos disponibles en el sitio básico, tal como el fósforo, el arsénico, el azufre o el yodo.

También los ligantes insaturados como el monóxido de carbono y los nitrilos serían capaces de aceptar electrones del metal a través de orbitales vacíos de no muy alta energía. Los ácidos de clase (a) tendrían a sus electrones externos fuertemente atraídos, pero también habría en el ion metálico orbitales vacíos, no muy altos en energía. Los átomos básicos, tales como el oxígeno y el flúor, en particular, podrían formar enlaces  $\pi$  en el sentido opuesto, donando electrones del ligante hacia los orbitales vacíos del metal. Con los ácidos de clase (b), habría una interacción repulsiva entre los dos conjuntos de orbitales llenos en los ligantes donadores por oxígeno o por flúor. La figura 1 muestra esquemáticamente un orbital  $p$  de un ligante y un orbital  $d$  del átomo metálico, que pueden formar enlace  $\pi$ .

Pitzer (1955) ha sugerido que las energías de dispersión de London o de Van den Waals entre átomos o grupos de átomos en la misma molécula llevan a su estabilización apreciable. Como las fuerzas de London dependen del producto de las polarizabilidades de los grupos interactuantes y varían inversamente con la sexta potencia de la distancia que las separa, estas fuerzas son grandes cuando ambos grupos son altamente polarizables. Parece plausible generalizar esto y expresar que siempre existirá una estabilidad adicional

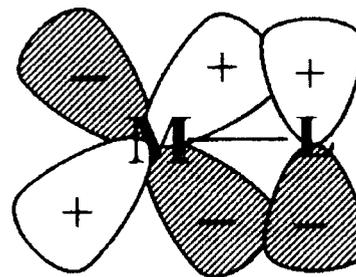


Figura 1.

\* Publicado originalmente en *Journal of Chemical Education* 45, 643, (1968). Traducción de: Laura Gasque Silva.

debida a las fuerzas de London cuando se forma un complejo entre un ácido polarizable y una base polarizable. De esta manera puede explicarse parcialmente la afinidad de los ácidos blandos por las bases blandas.

Mulliken (1955) ha dado una explicación diferente a la estabilidad adicional que presentan los enlaces entre átomos grandes, por ejemplo dos átomos de yodo. Se asume que se da una hibridación  $d-p$ , de modo que ambos orbitales moleculares  $\pi$ , tanto enlazantes como antienlazantes, contienen un poco de carácter  $d$ . Esto tiene el doble efecto de fortalecer el enlace aumentando la sobreposición y de debilitar el antienlace al disminuir la sobreposición en el orbital antienlazante.

La figura 2 muestra el aspecto de los orbitales híbridos de dos átomos de bromo. Éstos se suman y se restan de la manera usual para formar orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes. El orbital de enlace claramente tendrá una mejor superposición partiendo de híbridos que si estuviera formado por la suma de los orbitales  $p$  puros de cada átomo de bromo. El orbital molecular antienlazante tendrá menor superposición que si estuviese formado de la resta de dos orbitales  $p$  puros; será entonces menos antienlazante.

La teoría de Mulliken es equivalente a la teoría de enlace de Chatt en lo que se refiere justamente al enlace  $\pi$ . Lo novedoso es la estabilización adjudicable al orbital molecular antienlazante. Como señala Mulliken, este efecto puede ser más importante que el común enlace  $\pi$ . La razón es que el orbital antienlazante es más antienlazante que lo que el orbital enlazante es enlazante, si se considera la superposición. Para sistemas blando-blando, donde hay una considerable compenetración de las nubes de carga, el incremento de la repulsión debida al principio de Pauli sería grande.

Klopman (1968) ha desarrollado un elegante modelo basado en una teoría de perturbaciones mecánico cuántica. Aunque se aplica originalmente a la reactividad química, puede igualmente aplicarse a la estabilidad de los compuestos. El método hace énfasis en la importancia de la carga y en los efectos controlados por la frontera. Los orbitales frontera son el más alto orbital molecular ocupado (HOMO, por sus siglas en inglés) de la base, y el más bajo orbital molecular desocupado (LUMO) del aceptor o ácido. Cuando

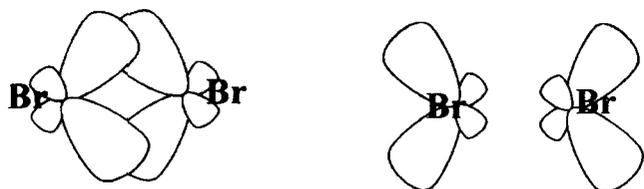


Figura 2.

la diferencia en la energía de estos orbitales es grande, existe muy poca transferencia electrónica y lo que se tiene es una interacción controlada por la carga; el complejo se mantiene unido principalmente por fuerzas iónicas.

Cuando los orbitales de frontera son de energías similares, existe una fuerte transferencia electrónica del donador hacia el aceptor. Ésta es una interacción controlada por la frontera, y las fuerzas de unión son principalmente covalentes. Las interacciones duro-duro resultan ser controladas por la carga, mientras que las de tipo blando-blando, son controladas por la frontera. Klopman ha calculado con éxito un conjunto de números característicos  $E^{\ddagger}$ , para muchos aniones y cationes, a partir de potenciales de ionización, afinidades electrónicas, tamaños iónicos y energías de hidratación.

Estos números, tabla 5, muestran una sorprendentemente buena correlación con el conocido comportamiento duro o blando de cada uno de los iones como ácido o base. La única excepción es el  $H^+$ , que resulta ser un caso intermedio por medio del cálculo, pero que experimentalmente se encuentra que es muy duro. Probablemente éste sea un caso especial debido a su extraordinariamente pequeño tamaño. Se predice que el  $Tl^{3+}$  sea más blando que el  $Tl^+$ , de acuerdo con la evidencia experimental.

Los números  $E^{\ddagger}$ , consisten de dos partes: las energías de los orbitales frontera en sí, en una condición de enlace promedio, y los cambios en la energía de solvatación que acompañan a la transferencia de electrones, o formación de enlace covalente. Es el efecto de desolvatación el que hace duro al  $Al^{3+}$ , por ejemplo, ya que pierde mucha energía de solvatación con la transferencia de electrones. Todos los cationes se volverían más blandos en disolventes menos polares. La extrapolación a la fase gaseosa haría parecer, de hecho, que los cationes más duros en disolución, se vuelven los más blandos! En la misma forma, los aniones más blandos en disolución, parecen convertirse en los más duros en la fase gaseosa. Esto sugiere que no es razonable extrapolar las interpretaciones de la disolución, al gas.

Debe recordarse que mucha de la información en la cual se basa la tabla 4 (parte I) se obtuvo de estudios en fase gaseosa, o en disolventes de muy baja polaridad. Entonces, el comportamiento característico de ácido o base de Lewis duro o blando existe aún en ausencia de efectos de solvatación. Por ejemplo, la reacción



es endotérmica por aproximadamente 50 kcal. El duro catión calcio prefiere el duro anión fluoruro y el blando catión mercurio prefiere al blando anión yoduro, tal como lo harían en disolución.

Cuando el donador de electrones y el aceptor de electrones se acercan (en disolución) para formar un complejo,

Tabla 5. Carácter blando calculado (Energía del orbital frontera vacío) de cationes y donadores<sup>a</sup>

Ion	Energía orbital (eV)	Energía de desolvatación (eV)	$E_m^{\ddagger}$ (eV)		
Al <sup>3+</sup>	26.04	32.05	6.01	Duros	
La <sup>3+</sup>	17.24	21.75	4.51		
Tl <sup>4+</sup>	39.46	43.81	4.35		
Be <sup>2+</sup>	15.98	19.73	3.75		
Mg <sup>2+</sup>	13.18	15.60	2.42		
Ca <sup>2+</sup>	10.43	12.76	2.33		
Fe <sup>3+</sup>	26.97	29.19	2.22		
Sr <sup>2+</sup>	9.69	11.90	2.21		
Ce <sup>3+</sup>	27.33	29.39	2.06		
Ba <sup>2+</sup>	8.80	10.69	1.89		
Ga <sup>3+</sup>	28.15	29.60	1.45		
Cr <sup>2+</sup>	13.08	13.99	0.91		
Fe <sup>2+</sup>	14.11	14.80	0.69		
Li <sup>+</sup>	4.25	4.74	0.49		Inter-medios
H <sup>+</sup>	10.38	10.80	0.42		
Ni <sup>2+</sup>	15.00	15.29	0.29		
Na <sup>+</sup>	3.97	3.97	0		
Cu <sup>2+</sup>	15.44	14.99	-0.55		
Tl <sup>+</sup>	5.08	3.20	-1.88	Blandos	
Cd <sup>2+</sup>	14.93	12.89	-2.04		
Cu <sup>+</sup>	6.29	3.99	-2.30		
Ag <sup>+</sup>	6.23	3.41	-2.82		
Tl <sup>3+</sup>	27.45	24.08	-3.37		
Au <sup>+</sup>	7.59	3.24	-4.35		
Hg <sup>2+</sup>	16.67	12.03	-4.64	Duras	
F <sup>-</sup>	6.96	5.22	-12.18		
H <sub>2</sub> O	15.8	(-5.07) <sup>c</sup>	-(10.73)		
OH <sup>-</sup>	5.38	5.07	-10.45		
Cl <sup>-</sup>	6.02	3.92	-9.94		
Br <sup>-</sup>	5.58	3.64	-9.22		
CN <sup>-</sup>	6.05	2.73	-8.78		
SH <sup>-</sup>	4.73	3.86	-8.59		Blandas
I <sup>-</sup>	5.02	3.29	-8.31		
H <sup>-</sup>	3.96	3.41	-7.37		

<sup>a</sup> Klopman (1968).

<sup>b</sup> Se refiere a la disolución acuosa.

<sup>c</sup> Este valor es negativo, como sería en general para los ligantes neutros, ya que la solvatación aumenta en lugar de disminuir al quitar el primer electrón. El valor numérico se ha hecho igual al valor para OH<sup>-</sup> en ausencia de datos más confiables.

el cambio de energía puede calcularse por el método de Klopman. El cálculo no involucra el producto de  $E_m^{\ddagger}$  y  $E_n^{\ddagger}$ . Su diferencia, en cambio, se vuelve importante, así como la magnitud de la integral de intercambio entre los orbitales frontera. Ésta debe ser estimada de alguna manera.

Las combinaciones más estables, se dan para valores positivos y grandes de  $E_m^{\ddagger}$ , con valores negativos grandes de  $E_n^{\ddagger}$  (combinación duro-duro), o para valores negativos grandes de  $E_m^{\ddagger}$  con valores negativos pequeños de  $E_n^{\ddagger}$  (combinación blando-blando). Esto explica el principio de ABDB. Es también digno de hacer notar que la teoría predice que los complejos formados por cationes duros con aniones duros existen gracias a un término entrópico favorable, a pesar de un cambio entálpico desfavorable. Los complejos de catio-

nes blandos con aniones blandos existen gracias a un cambio de entalpía favorable. Esto es exactamente lo que se observa en disolución acuosa (Ahrland, 1967).

La generalmente buena concordancia entre el método de Klopman y las propiedades experimentales de los diversos iones sugiere que la simple explicación basada en que las uniones duro-duro son de naturaleza electrostática y las blando-blando de naturaleza covalente, es bastante buena. No hay razón para dudar, sin embargo, que el enlace  $\pi$  y la correlación electrónica en ciertas partes de la molécula pueden ser más o menos importantes en distintos casos. La correlación electrónica incluiría efectos como el de dispersión de London o el de hibridación de Mulliken.

Es justamente debido a que tantos fenómenos pueden influenciar la fuerza de una unión que es difícil que pueda existir una escala de fuerza intrínseca ácido-base o de dureza-blandura. Ha sido una gran tentación tratar de equiparar la blandura con alguna propiedad física fácilmente identificable, como el potencial de ionización, el potencial redox, o la polarizabilidad. Todas éstas dan gruesamente el mismo orden, pero no exactamente igual. Ninguna es adecuada como una medida exacta de la blandura (Jørgensen, 1966). En ocasiones se utiliza el término micropolarizabilidad para describir la blandura, para señalar a la deformabilidad de un átomo, o un grupo de átomos, a distancia de enlace, como la propiedad importante.

#### Algunas aplicaciones del principio ABDB

En conclusión podemos decir que, en el sentido más amplio, debe considerarse al principio de ABDB como experimental. Su utilización no depende de ninguna teoría en particular, aunque pueden aplicarse diversos aspectos de la teoría de enlace. Sin duda el futuro traerá muchos cambios en nuestras ideas de por qué el HOI es estable comparado con el HOF, mientras que para HF y HI sucede lo contrario. Mientras que las explicaciones pueden cambiar, los hechos químicos permanecen. Es con estos hechos con los que trata el principio.

A pesar de varios intentos, no parece posible por el momento poder escribir definiciones cuantitativas de dureza o blandura. Tal vez no es ni siquiera deseable, ya que se perdería mucha flexibilidad. La situación es un poco parecida al uso de los términos "electronegatividad" o "polaridad de un disolvente". En estos casos tampoco existen definiciones precisas, o bien, muchos autores han propuesto sus propias definiciones. Estas distintas definiciones, aunque difieren en detalle, generalmente siguen el mismo patrón.

La falta de formalidad en el significado de los términos duro y blando sí crea de hecho algunos problemas en la aplicación del principio de ABDB. Estos problemas surgen particularmente al discutir la "estabilidad" de un compuesto

químico en términos del principio de ABDB. Al aplicar el término "estable" a un compuesto químico dado, puede crearse una gran confusión. Debe especificarse si se habla de estabilidad termodinámica o cinética, o si se habla de estabilidad al calor, a la hidrólisis, etcétera. La situación es aún peor si se usa una regla como el principio de ácidos y bases duros y blandos. La regla implica que existe una estabilización adicional en complejos formados entre un ácido duro y una base dura, o entre un ácido blando y una base blanda. Sigue siendo posible que un complejo formado entre un ácido duro y una base blanda sea más estable que uno formado por una pareja del mismo tipo. Todo lo que se necesita es que el primer ácido y la primera base sean bastante fuertes, como por ejemplo el  $H^+$  y el  $H^-$  para formar  $H_2$ .

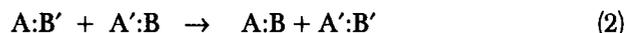
Una manera más segura de usar la regla es usarla en un sentido comparativo, para decir que un compuesto es más estable que otro. En realidad esto sólo es aplicable de manera directa si los dos complejos son isoméricos. En otros casos resulta necesario comparar a cuatro compuestos, las posibles combinaciones de dos ácidos de Lewis con dos bases, como en la ecuación 2. Un ejemplo podría ser:



El valor de  $\Delta H = -17$  kcal muestra que el  $Zn^{2+}$  es más blando que el  $Li^+$ , que es lo que hubiéramos concluido de su estructura electrónica. Nótese también que es probable que el  $Zn^{2+}$  sea un ácido más fuerte que el  $Li^+$ , y que el  $O^{2-}$  sea una base más fuerte que el  $-C_4H_9$ . Sin embargo, los productos estables no contienen la combinación del ácido más fuerte con la base más fuerte.

Se ha hecho énfasis en que la fuerza intrínseca de un ácido o una base es de importancia comparable a su dureza o blandura. Se han descrito métodos para estimar la fuerza de un ácido o una base en función de su carga, su tamaño, etcétera. Se concluye de lo que se ha dicho que los ácidos más fuertes son generalmente duros (sin embargo, no todos los ácidos duros son fuertes). Muchas, pero no todas, de las bases blandas son más bien débiles (benceno, CO, etcétera). Se espera, en general, que la unión más fuerte se dé entre ácidos y bases duros. La fuerza del enlace coordinado en estos casos puede ser del orden de cientos de kilocalorías.

Muchas parejas de ácidos blandos con bases blandas se mantienen unidas por enlaces muy débiles, de tal vez aproximadamente unas cuantas kilocalorías por mol de enlaces. Algunos ejemplos de este tipo son algunos complejos de transferencia de carga. Con un enlace global tan débil, es difícil entender cómo es que sí se forman algunas combinaciones blando+blando. Al considerar la ecuación (2), mencionada previamente, se encuentra una respuesta parcial, al recordar que ésta representa el tipo de reacción química más común.



La regla usual para estas reacciones de doble intercambio es que el enlace más fuerte dominará. Así que si A y B son el ácido y la base más fuerte en el sistema, la reacción procederá para dar A:B. El producto A':B' se forma necesariamente como un subproducto, aunque su enlace sea débil.

Es en los casos en que los dos ácidos o las dos bases, o ambos, son de fuerza semejante, el efecto de la dureza o blandura será el más importante. Esto puede verse a partir de una consideración de la ecuación (10). Aplicada a la reacción (2), lleva a la constante de equilibrio predicha.

$$\log K = (S_A - S_{A'}) (S_B - S_{B'}) + (\sigma_A \sigma_{A'}) (\sigma_B - \sigma_{B'}) \quad (21)$$

Entonces el complejo  $I_3^-$  formado en disolución acuosa no tanto por la fuerza del enlace entre el  $I^-$  y el  $I_2$ , sino porque el  $I_2$  y el  $H_2O$  son ambos ácidos débiles y el  $I^-$  el  $H_2O$  son ambos bases débiles. Entonces el primer término en el lado derecho de la ecuación (21) debe ser pequeño y el segundo término debe ser el que domina. Ésta es una manera distinta de decir que el  $I^-$  y el  $I_2$ , que son blandos, están muy débilmente solvatados por el agua, mientras que las moléculas de agua se solvatan a sí mismas muy bien gracias al enlace de hidrógeno. En este caso tanto A' como B' en la ecuación (2) son moléculas de agua.

La solubilidad puede claramente tratarse en términos de interacciones duro-blando. La regla es que los solutos duros se disuelven en disolventes duros y los solutos blandos se disuelven en disolventes blandos. Esta regla es de hecho la misma que aquélla de "lo similar disuelve a lo similar". La regla de Hildebrand para la solubilidad es que las sustancias con la misma densidad de energía cohesiva ( $\Delta E_{\text{vap}}/V$ ) son solubles entre sí (Hildebrand, 1964). Los complejos duros, formados de un ácido duro con una base dura, tienen una gran densidad de energía cohesiva, y los complejos blandos, tienen una baja densidad de energía cohesiva, como una regla general.

El agua es una disolvente muy duro, tanto respecto a su función ácida como a su función básica. Es el disolvente ideal para los ácidos duros, las bases duras y los complejos duros. Los sustituyentes alquílicos, tales como los de los alcoholes, reducen la dureza de manera proporcional al tamaño del grupo alquilo. Los solutos blandos se vuelven más blandos. Por ejemplo, las sales de oxalato son algo insolubles en metanol. Las sales de ditiooxalato son bastante solubles. El benceno sería un disolvente muy blando, con solamente una función básica. Los hidrocarburos alifáticos son complejos bastante blandos, pero no tienen propiedades residuales de ácido o base que ayuden a disolver solutos.

La solvatación de cationes por el agua es de gran importancia al determinar la serie electromotriz de los metales. Si

se examina la serie, se encuentra al final de la lista al Pt, Hg, Au, Ag, Cu, Os, Ir, Rh, y Pd. Todos estos forman cationes blandos en sus estados de oxidación comunes. Su blandura es la responsable de su falta de reactividad en el medio acuoso.

Esto puede verse al descomponer el proceso



En tres pasos hipotéticos:



Los primeros dos requieren energía, el calor sublimación y la energía de ionización, respectivamente. Solo el tercer paso libera energía para impulsar el proceso entero. Si la energía de hidratación es muy pequeña, el metal será difícil de oxidar. Los metales blandos tienen efectivamente una baja energía de hidratación comparada con los requerimientos energéticos de los primeros dos pasos.

Esto sugiere que estos metales poco reactivos pueden volverse reactivos usando un entorno diferente, como un disolvente más blando o una mezcla de disolventes. Es claro que en una mezcla de disolventes, los metales de diferente dureza o blandura discriminarán en la mezcla. Por ejemplo, en disoluciones muy concentradas de ion cloruro en agua, los iones duros como el  $Mg^{2+}$  y el  $Ca^{2+}$  se unirán al agua, mientras que los iones más blandos como el  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , se unirán al  $Cl^-$  (Angell, 1966). El añadir iones cloruro al agua debe aumentar la facilidad de oxidación o reactividad de los metales blandos más que la de los metales duros.

Es de interés hacer notar que la diferencia entre la suma de los potenciales de ionización y el calor de hidratación de un ion forma una serie casi idéntica a las de la tabla 5. La diferencia en energía debe dividirse entre  $n$ , el número de electrones transferidos, para hacer comparables a iones de distintas cargas (Stan Ashland, comunicación personal).

Una regla útil es aquella utilizada por los químicos inorgánicos cuando desean precipitar a un ion como una sal insoluble. La regla consiste en utilizar un ion precipitante del mismo tamaño y forma, y con carga igual pero de signo opuesto. Por ejemplo, se utiliza  $Cr(NH_3)_6^{3+}$  para precipitar al  $Ni(CN)_5^{3-}$  (Basolo, 1966),  $PF_6^-$  para precipitar al  $Mo(CO)_6^+$ ; pero el  $CO_3^{2-}$  precipita al  $Ca^{2+}$ ,  $S^{2-}$  precipita al  $Ni^{2+}$ ;  $I^-$  al  $Ag^+$ , etcétera. En los últimos casos una buena energía de red cristalina se logra con la combinación de iones pequeños.

La baja solubilidad de los iones grandes no resulta de una favorable energía de red, sino de su pobre solvatación,

debido a que son ácidos o bases débiles y blandos. Aun cuando no se formen precipitados, se sabe que los cationes grandes forman complejos o pares iónicos con aniones grandes (Prue, 1965).

Considere la reacción en estado sólido



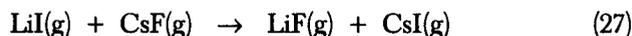
Las combinaciones finales del duro  $Li^+$  con el duro  $F^-$ , así como la del blando  $Cs^+$  con el blando  $I^-$ , es mucho más estable que la combinación dispareja de  $LiI$  y  $CsF$ . Sin embargo, consideraciones simples de energía de red cristalina demuestran que es la gran estabilidad del  $LiF$  la que domina la reacción. El débilmente enlazado  $CsI$  está ahí, podríamos decir, sólo de pasada.

Además de la solubilidad de las sales, la tendencia a formar sales hidratadas, puede discutirse desde el punto de vista de ABDB. Para formar un hidrato, en general se necesita un anión o un catión duro, con una gran afinidad por el agua. Sin embargo, si ambos iones son duros, la energía de red será muy fuerte y no se formará el hidrato.

Los halogenuros alcalinos proporcionan un buen ejemplo. Encontramos la mayor tendencia a formar hidratos en el  $LiI$ , y la menor en el  $LiF$ , que es, de hecho, poco soluble.

En el otro extremo, encontramos que el  $CsF$  es una de las pocas sales simples de cesio que forma un hidrato, mientras que el  $CsI$  no lo hace. En el último caso, ambos iones son blandos, y aunque su energía de red es débil, el agua no tiene tendencia a entrar.

La simple reacción química de la ecuación 26 es muy informativa. Examinémosla de otra manera, llevándola a la fase gaseosa.



En este caso, el calor de reacción es  $-17$  kcal, así que aún está favorecida hacia la derecha, según se muestra. De nuevo, el fuerte enlace entre el  $Li$  y el  $F$  es decisivo. Esto es de interés porque Pauling (1960) tiene una celebrada regla para predecir calores en reacciones como la ecuación 27. De acuerdo con esta regla, la reacción será exotérmica si los productos contienen al elemento más electronegativo combinado con el elemento menos electronegativo.

Y como el  $Cs$  es menos electronegativo que el  $Li$ , esta regla falla, ya que predice que la reacción (27) sería endotérmica.

Se supone que la regla de Pauling es cuantitativa. Para una reacción (donde  $A$  y  $C$  son los elementos metálicos)



El calor de reacción en kcal/mol, resulta ser

$$\Delta H = 46 (\chi_c - \chi_a) (\chi_b - \chi_d) \quad (29)$$

donde las  $\chi$  son las electronegatividades. Esto da un valor de  $\Delta H$  igual a  $46(1.0 - 0.7)(4.0 - 2.5) = +21$  kcal, para la reacción (27). Puede verse que esta ecuación no es confiable ya que da incorrecto el signo del calor involucrado en la reacción. Pueden elegirse muchos más ejemplos, algunos de los cuales coincidirán en el signo del  $\Delta H$  predicho por la ecuación (29), y algunos otros que no coincidirán. Sin embargo, es fácil saber por adelantado cuándo fallará la ecuación (Pearson, 1968).

Entre los elementos representativos y los primeros transicionales,  $\chi$  siempre decrece cuando uno va hacia abajo en una columna de la tabla periódica. Esto lleva a la predicción de Pauling de que para elementos más pesados en una columna, la afinidad por el F aumentará en comparación con su afinidad por el I. La predicción también se hace para la preferencia entre O y S, y entre N y P. Los hechos siempre son de otra manera.

Similarmente, si uno recorre horizontalmente la tabla periódica, la electronegatividad de los elementos aumenta regularmente. Esto lleva a la predicción de Pauling de que en una secuencia tal como Na, Mg, Al, Si, la afinidad por el I aumentará comparada con la afinidad por el F. Similarmente, será favorecido el enlace a S y P sobre aquél a O y N. Sin embargo, siempre que los elementos tengan estados de oxidación positivos, los hechos resultan al contrario, salvo algunas excepciones.

Lo que es aún más serio, la ecuación 29 predirá casi siempre de manera incorrecta el efecto de los cambios sistemáticos en A y en C. Por ejemplo, ¿qué sucede con el calor de una reacción en la ecuación 28 si el estado de oxidación de los átomos cambia, o si se cambian los otros grupos unidos a estos átomos? Tales cambios afectan la electronegatividad de una manera predecible. Por ejemplo, las  $\chi$  para el Pb(II) y el Pb(IV) son 1.87 y 2.33, respectivamente, (Allred, 1961). Similarmente, el valor de  $\chi$  para el carbono es 2.3 en el  $\text{CH}_3$ , 2.47 en el  $\text{CH}_2\text{Cl}$  y 3.29 en el  $\text{CF}_3$  (Hinze, 1963). Un incremento en el estado de oxidación o la sustitución de átomos menos electronegativos por otros más electronegativos, siempre aumenta el valor de  $\chi$  del átomo central. De la ecuación 29 se predice que esos cambios disminuirán la afinidad relativa por el F, O y N, en comparación con I, S y P. Para todos los elementos, excepto unos cuantos de los postransicionales más pesados (Hg, Tl, Pb), se cumple lo contrario.

Si se considera la química orgánica en términos del concepto de ABDB, se ve claramente que un simple ion carbonilo alquílico es un ácido de Lewis mucho más blando que el protón (Pearson, 1967). En un equilibrio como el siguiente:



la constante de equilibrio será grande cuando  $\text{A}^-$  sea una base en la que el átomo donador sea blando, como C, P, I, S. Como el carbón es más electronegativo que el hidrógeno ( $\chi = 2.1$ ), y como el oxígeno ( $\chi = 3.5$ ) es más electronegativo que todos esos átomos donadores blandos, esto podría explicarse usando la ecuación (29), que funciona en este caso (Hine, 1965).

Sin embargo, la ecuación (29) predice que si un carbono se vuelve más electronegativo que un carbono en un grupo metílico, tendrá una mayor afinidad por átomos donadores blandos con baja electronegatividad. Esto es exactamente lo opuesto de lo que se encuentra experimentalmente. Entre más electronegativo se vuelva un átomo de carbono, *menos* desea estar unido a átomos blandos. Ciertamente el carbono en un catión acetilo es más electronegativo que aquél en un catión metilo. Sin embargo en las reacciones



encontramos que la constante de equilibrio es pequeña si A tiene como átomo donador a C, P, I, S, etcétera.

Los pobres resultados de la tabla 6 no se deben a una mala elección de los valores de  $\chi$  para estos elementos. No hay ningún ajuste razonable que pueda mejorar la situación. Si se encontraran nuevos parámetros,  $\chi_a$ ,  $\chi_b$ , etcétera, para darle el mejor ajuste a la ecuación (28), dejarían de ser identificables como electronegatividades. Entonces variarían necesariamente con la posición en la tabla periódica, el estado de oxidación y con efectos de los sustituyentes, de una manera totalmente opuesta a lo que se esperaría de las simples electronegatividades.

El Principio de Ácidos y Bases Duros y Blandos puede emplearse para predecir el signo en el  $\Delta H$  de reacciones como la ecuación 28. El Principio puede replantearse, diciendo que, para que la reacción sea exotérmica, el ácido de Lewis más duro, A o C, se coordinará a la base de Lewis más dura, B o D. El ácido más blando se coordinará a la base más blanda. La blandura de un aceptor aumenta al bajar por una columna de la tabla periódica, la dureza aumenta al avanzar hacia la derecha de la tabla, para el estado de oxidación del grupo; la dureza aumenta al aumentar el estado de oxidación (excepto por Hg, Tl, etcétera) y al poner sustituyentes electronegativos en los átomos enlazantes A o C. Para átomos donadores,  $\chi$  puede tomarse como una medida de la dureza de la base, de modo que los donadores de baja  $\chi$ , serán blandos. De acuerdo con esto, el Principio de ABDB, predirá correctamente los calores de reacción cuando falla la predicción basada en electronegatividades. Habrá algunas excepciones ya que es poco probable que un único parámetro asignado a A, B, C y D, sea siempre suficiente para estimar el calor de una reacción.

No era el propósito de este artículo discutir las muchas aplicaciones del principio de ABDB. Esto se ha hecho en

artículos anteriores (Jorgensen, 1966, Pearson, 1967). En un futuro próximo aparecerán algunos trabajos de Saville (1967) sobre las aplicaciones en química orgánica. Podríamos seguir dando ejemplos del principio de ABDB indefinidamente, ya que pueden tomarse de cualquier área de la química. Es precisamente para conservar esta generalidad de aplicación que hemos evitado el compromiso con cualquier planteamiento cuantitativo del principio, o alguna explicación teórica en especial.

Sea cual sea la explicación, parece que el principio de Ácidos y Bases Duros y Blandos describe una gran gama de fenómenos químicos de un modo cualitativo, pero no cuantitativo. Tiene su utilidad en ayudar a correlacionar y recordar grandes cantidades de datos, y tiene un útil poder predictivo. No es infalible, ya que existen muchas discrepancias aparentes y excepciones. Estas excepciones son usualmente una indicación de que existe algún factor especial en esos ejemplos. En tales casos el principio puede aún ser de valor al llamar la atención para una consideración más profunda.

#### Agradecimiento

El autor desea agradecer a la Comisión de Energía Atómica de los EUA por el generoso apoyo al trabajo descrito en este artículo. Gracias también a los profesores F. Basolo y B. Saville por muchas útiles discusiones. ■

#### Literatura citada

- Ahrland, S., *Helv. Chem. Acta*, **50**, 306 (1967).  
 Allred, A.L., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **16**, 215 (1961).  
 Angell, C.M., and Gruen, D.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5192 (1966).  
 Basolo, F. and Raymond, K., *Inorg. Chem.*, **5**, 949 (1966).  
 Chatt, J., *Nature*, **177**, 852 (1956).  
 Chatt, J., *Inorg. Nucl. Chem.*, **8**, 515 (1958).  
 Drago, R.S., and Purcell, K.F., *Prog. Inorg. Chem.*, **6**, 217 (1965).  
 Hildebrand, J.H. and Scott, R.L., *Solubility of Non-electrolytes*, Dover Publications, New York, 1964.  
 Hine, J., and Weiman, R.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3387 (1965).  
 Hinze, H.J., Whitehead, M.A. and Jaffé, H.H., **85**, 148 (1963).  
 Jorgensen, C.K., *Structure and Bonding*, **1**, 234 (1966).  
 Klopman, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 306 (1967).  
 Mulliken, R.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 884 (1955).  
 Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond*, 3<sup>rd</sup> ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1969, p. 88-105.  
 Pearson, R.G. and Songstad, J., *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1827 (1967).  
 Pearson, R.G., *Chem. Comm.*, **2**, 65, (1968).  
 Pitzer, K.S., *J. Chem. Phys.*, **23**, 1735 (1955).  
 Prue, J., *Ionic Equilibria*, Pergamon Press, Oxford, 1965, p. 97.  
 Saville, B., *Angew. Chem. (International Edition)* **6**, 928 (1967).

Tabla 6. Calores de reacción en fase gaseosa a 25°C

	$\Delta H_{\text{caic}}^a$	$\Delta H_{\text{exp}}$
$\text{BeI}_2 + \text{SrF}_2 \rightleftharpoons \text{BeF}_2 + \text{SrI}_2$	-48 kcal	+35 kcal
$\text{AlI}_3 + 3\text{NaF} \rightleftharpoons \text{AlF}_3 + 3\text{NaI}$	-94	+127
$\text{HI} + \text{NaF} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{NaI}$	-32	+76
$\text{HI} + \text{AgCl} \rightleftharpoons \text{AgI} + \text{HCl}$	-25	+ 5
$\text{NOI} + \text{CuF} \rightleftharpoons \text{CuI} + \text{NOF}$	-10	+76
$\text{LaF}_3 + \text{AlI}_3 \rightleftharpoons \text{AlF}_3 + \text{LaI}_3$	-9	+84
$\text{CaO} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CaS} + \text{H}_2\text{O}$	-37	+25
$\text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$	-16	+37
$\text{CS} + \text{PbO} \rightleftharpoons \text{PbS} + \text{CO}$	-71	+64
$\text{CH}_3\text{HgCl} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{Hg} + \text{HCl}$	-40	+ 5
$\text{CH}_3\text{HgCl} + \text{HI} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{HgI} + \text{HCl}$	-11	+ 5
$\text{CoBr}_2 + \text{HgF}_2 \rightleftharpoons \text{CoF}_2 + \text{HgBr}_2$	-85	+66
$2\text{CuF} + \text{CuI}_2 \rightleftharpoons 2\text{CuI} + \text{CuF}_2$	-25	+14
$2\text{TlF}_2 + \text{TlI}_4 \rightleftharpoons \text{TlF}_4 + 2\text{TlI}_2$	-51	+56
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2(\text{OH})_2 + \text{CH}_4$	-20	+13
$\text{CH}_3\text{F} + \text{CF}_3\text{I} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{I} + \text{CF}_4$	-22	+69
$\text{CH}_3\text{F} + \text{CF}_3\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CF}_4$	-19	+88

<sup>a</sup> Calculados de la ecuación (29).