

# Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

## ANALISIS DEL MODELO DE ACIDOS Y BASES, DUROS Y BLANDOS

T E S I S  
QUE COMO PARTE DE LOS REQUISITOS  
PARA OBTENER EL TITULO DE:  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A:

PLINIO JESUS SOSA FERNANDEZ

MEXICO, D. F.

1982



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

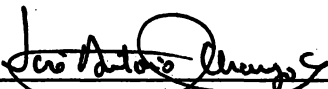
JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE: Prof. LENA RUIZ AZUARA.  
VOCAL: Prof. GISELA HERNANDEZ MILLAN.  
SECRETARIO: Prof. JOSE ANTONIO CHAMIZO GUERRERO.  
1er. SUPLENTE: Prof. DIANA CRUZ VALVERDE.  
2do. SUPLENTE: Prof. HUGO TORRENS MIGUEL.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química.  
División de Estudios de Posgrado. Departamento de Química --  
Inorgánica.

ASESOR:

  
\_\_\_\_\_  
M. en C. José Antonio Chamizo Guerrero.

SUSTENTANTE:

  
\_\_\_\_\_  
Plinio Jesús Sosa Fernández.

A

Gastón Sosa y

Ernestina Fernández

quiénes me dieron la vida dos veces...y mucho más.

A mis queridos hermanos

Claudia y

Vinicio.

A Cristi

"Búscalo en tí,  
en tu silueta,  
en tu piel húmeda,  
en tus besos".

Mi más profundo reconocimiento:

Al M. en C. José Antonio Chamizo Guerrero, no sólo por su excelente asesoría como director de esta Tesis, sino también por su amistad, mediante la cual me pude percatar que sus sabidas virtudes académicas, son sólo el reflejo fiel de sus virtudes, en general, como ser humano. No puedo dejar de mencionar, tampoco, las inacabables pero siempre placenteras sesiones, que compartí con él, sobre Filosofía, Educación, Política, Fútbol, - etc...e incluso sobre Acidos y Bases.

A la Quím. Ma. Eugenia Costas Bassin, por su asesoría en Computación y en Estadística.

Al Quím. Emilio Lorenzo Massimi Malo, por su colaboración en los inicios del trabajo.

Al Ing. Vicente Rivera Melo Madera, por su ayuda en la elaboración gráfica.

Y a la Srita. Ma. Isabel Herrera M., por su excelente labor mecanográfica.

Tras millones de siglos de constante empeño, a través de un camino largo y accidentado, después de una lucha incansable por su supervivencia, la materia, por fin, ha alcanzado la capacidad de incidir ella misma en su propia y futura evolución.

Pero el pequeño poderoso encargado de llevar adelante tan delicada misión, apabullado por semejante responsabilidad y por su soledad, frente a ella, vuelve los ojos hacia sus antepasados añorando su inconciencia y, atribulado, busca apresuradamente dentro de sí, los vicios y las debilidades que lo liberen de su carga.

P. S.

"Luego esperó, poniendo en orden sus pensa  
mientos y cavilando sobre sus poderes --  
aún no probados. Pues aunque era el amo  
del mundo, no estaba muy seguro de qué ha  
cer a continuación".

"Mas ya pensaría en algo".

Arthur C. Clarke  
2001, Odisea en el Espacio.



# C O N T E N I D O .

PROLOGO.

## I. ANTECEDENTES.

- a. Desarrollo histórico.
- b. Principio HSAB (Hard and Soft Acids and Bases).
- c. Consideraciones teóricas.
- d. Aplicaciones.

## II. ESCALAS Y PROPIEDADES DE LA DUREZA-BLANDURA.

- a. Algunas objeciones al Principio HSAB.
- b. Escalas.
- c. Propiedades.

## III. PROPOSICION DE UNA NUEVA ESCALA.

- a. Revisión de la Teoría de la Correlación.
- b. Cálculos y resultados.
- c. Discusión de Resultados.

## IV. CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA.

## P R O L O G O .

A pesar del gran conocimiento que se tiene sobre la estructura y las propiedades físicas de diversos compuestos, la reactividad de los mismos es aún poco conocida. R.G. Pearson ha propuesto lo que se conoce como el Principio HSAB (Hard and Soft Acids and Bases Principle), que se propone generalizar un vasto cuerpo de hechos químicos en un par de reglas de gran sencillez.

El modelo de Acidos y Bases Duros y Blandos, ha resultado ser una aproximación cualitativa muy útil para la descripción del fenómeno de la reactividad, en casi todas las áreas de la Química.

Sin embargo, una de sus principales limitaciones resulta ser, precisamente, su falta de cuantitatividad. En consecuencia, varios autores han propuesto escalas de dureza-blandura para determinado número de especies. En este trabajo se propone una nueva escala, que se basa en el cálculo de la contribución relativa, de las propiedades que se han reportado sirven para definir la dureza-blandura.

El método empleado consiste en la elaboración de diferen

tes ecuaciones de correlación lineal y múltiple, utilizando el paquete estadístico BASIS para la computadora BURROUGHS B 6700.

Debido a la importancia del modelo de ácidos y bases, duros y blandos, y para ubicar en su debido contexto los resultados obtenidos, se creyó pertinente realizar un amplio análisis del mismo.

En el primer capítulo se habla extensamente sobre el Principio HSAB, las ideas que condujeron a su formulación, el planteo original propuesto por su autor, los fundamentos teóricos - que lo justifican y, por último, de una gran cantidad de ejemplos sobre sus aplicaciones.

En el segundo capítulo se mencionan las principales objeciones de que ha sido objeto el modelo de Pearson y se muestran las escalas de dureza-blandura que existen hasta la fecha.

En el capítulo 3 se describe el método seguido durante la investigación y se presenta un pequeño repaso de la herramienta estadística utilizada. Se muestran los resultados y una breve discusión sobre ellos.

El último capítulo resume las principales conclusiones - sobre el modelo de ácidos y bases, duros y blandos, incluyendo las que surgen a raíz de la nueva escala propuesta.

## I. ANTECEDENTES.

### a. Desarrollo histórico.

"La materia" es el nombre genérico que los humanos hemos utilizado para englobar en una sola palabra toda esa variedad casi infinita, de cuerpos y de formas que se nos presentan diariamente.

Así decimos que el majestuoso volcán y la lejana estrella están hechos de lo mismo: de materia; que el duro y pesado metal de nuestras construcciones, como el invisible aire que respiramos, son, ambos, materia; que la piedra y el animal, una muerta y el otro vivo, son no obstante, tan solo dos manifestaciones diferentes de una misma cosa: la materia.

La materia tiene la capacidad de transformarse y poder exhibirse en miles y miles de disfraces diferentes: todos los cuerpos, sustancias, e incluso organismos que conocemos, provienen sencillamente de la transformación y combinación de unos cuantos elementos.

Pero, ¿En qué consisten esas transformaciones? ¿Cómo se realizan? ¿Qué es lo que hace que ciertos elementos se unan a otros y formen otras especies mayores y más complejas? ¿Por qué sólo existen ciertas combinaciones, mientras que otras son imposibles? ¿Por qué algunas son más favorables que otras?.

Estas preguntas nos conducen a un viejo tema de estudio de la Química: la reactividad. Son muchas las formas en que se ha intentado explicar la reactividad. Desde la división de los elementos en metales y no metales, hasta los conceptos de enlace iónico, electronegatividad, óxido-reducción y acidez.

Si bien cada una de ellas es capaz de dar una explicación de la reactividad, bajo ciertas circunstancias, ninguna puede --- comprender la gran cantidad de especies y condiciones a que nos enfrentamos en el vasto campo de la Química.

Esta inquietud por encontrar un concepto más general acerca de reactividad, ha generado un sinnúmero de investigaciones en todas las áreas de la Química.

Probablemente el concepto generalizado de ácidos y bases, - propuesto por Lewis, sea la mejor forma de organizar la mayor parte de la química. En principio, al menos, es posible ver casi todas las reacciones químicas como interacciones de ácidos y bases de Lewis.

Esto quiere decir que cualquier investigación que descubra algún tipo de comportamiento sistemático, tanto en la estabilidad como en la velocidad de reacción, de los complejos ácido-base de Lewis, será un buen punto de partida para la futura comprensión - de la reactividad.

Desde hace mucho se sabe que los iones metálicos se pueden clasificar en 2 categorías diferentes, según el tipo de bases con que prefieren coordinarse.

Históricamente, nos podemos remontar hasta Berzelius, quién en su Nouveau Systeme de Minerálogie indica que algunos metales, como el mercurio, la plata y el plomo, se encontraban comúnmente como sulfuros, mientras que otros metales se encontraban como óxidos, carbonatos o sulfatos.

Esta misma observación se encuentra en los estudios hechos alrededor de 1920 por Goldschmidt (1), acerca de la distribución geológica de los elementos. El encuentra que los iones metálicos tienden a agruparse, ya sea en ambientes ricos en oxígeno (litófilos), o ya sea en ambientes ricos en azufre (calcófilos), principalmente.

En 1950 Bjerrum (2) escribe una revisión importante "Sobre la Tendencia de los iones metálicos hacia la formación de Complejos". El concluye que en solución acuosa, los iones metálicos tienden a dividirse en 2 categorías: aquéllos cuyo comportamiento era como el del  $H^+$  y para quienes su constante de estabilidad variaba proporcionalmente con el cociente  $z/r$ ; y aquéllos del tipo  $Hg^{2+}$  cuya constante de estabilidad variaba proporcionalmente a sus valores de  $E_{ox}^0$  ó de sus electronegatividades.

En 1956 y posteriormente en 1961 Schwarzenbach (3) extiende estas observaciones. Llama a los cationes tipo  $H^+$ , aceptores clase A y los cationes tipo  $Hg^{2+}$  aceptores clase B, de acuerdo con su ubicación en los subgrupos A o B de la Tabla periódica.

Los iones metálicos de la clase A son aquellos con una configuración de gas noble ( $d^0$ ), por ejemplo:  $Be^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Sr^{+2}$ ,  $Ba^{+2}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Se^{+3}$ ,  $Y^{+3}$ , lantánidos  $+3$ ,  $Ti^{+4}$ ,  $Zr^{+4}$ ,  $Hf^{+4}$ ,  $Th^{+4}$ ,  $Nb^{+5}$  y  $Ta^{+5}$ , cuya característica es que, en solución acuosa, sólo pueden formar complejos con  $F^-$  y oxígeno como átomos donadores.

La estabilidad de los complejos, para estos cationes clase A, aumenta al incrementarse la carga positiva: -----  
 $Al^{+3} > Mg^{+2} > Na^+$ . Para series de cationes del mismo número de oxidación, los de radio más pequeño, forman los complejos más estables.

El otro lado, agrupa dentro de la clase B, a iones metálicos con 8 o 10 electrones  $d$  en la última capa, como -----  
 $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Hg^{+2}$ ,  $Ga^{+3}$ ,  $In^{+3}$ ,  $Tl^{+3}$  y  $Sn^{+4}$ . La estabilidad de los complejos formados con diferentes ligantes, sigue una secuencia fuertemente invertida a la de los cationes A:



Asímismo, al contrario de lo que sucede con los iones metálicos A, al aumentar la carga positiva, la estabilidad de los complejos disminuye:



Chatt, Ahrland y Davies (4) haciendo estudios sobre la afinidad relativa de ligantes hacia sus aceptores, concluyeron que los cationes son de dos tipos bien definidos: clase (a) los cuales forman sus complejos más estables con el primer ligante de cada Familia; clase (b), los cuales forman sus complejos más estables con el segundo o un subsecuente ligante de cada Familia.

De tal modo que ligantes de la Familia V con aceptores -- clase (a) presentan la siguiente secuencia:

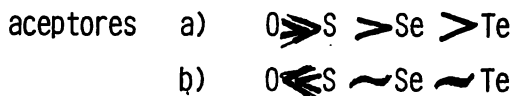


y con aceptores de la (b) esta otra secuencia:

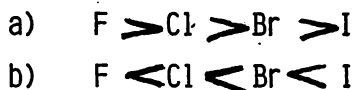


Igualmente para los ligantes de la Familia VI tenemos las siguientes secuencias:





y para los de la Familia VII:



John O. Edwards (5) en un trabajo anterior a los previamente mencionados, propone una nueva ecuación para explicar equilibrios y velocidades de reacción nucleofílicas. Tal ecuación, es la primera en destacar dos propiedades, tanto para el nucleófilo como para el electrófilo. La ecuación es como sigue:

$$\log\left(\frac{k}{k_0}\right) = \alpha E_n + \frac{\beta}{BH} \dots 1.1$$

donde  $\left(\frac{k}{k_0}\right)$  es una constante relativa (al agua) de velocidad de reacción o de equilibrio.  $E_n$  es un parámetro nucleofílico calculado según:  $E_n = E^0 + 2.6$  ( $E^0$  es un potencial redox), y H es la basicidad del donador, considerando -----  
 $H = pka + 1.74$ .

Los coeficientes  $\alpha$  y  $\beta$  se determinan por mínimos cuadrados, para ajustar la correlación.

Las 2 propiedades involucradas en las reacciones nucleofílicas son, por tanto, la basicidad (H) por un lado y los potenciales redox ( $E_{\eta}$ ) por el otro.

Edwards—Pearson (6) en un trabajo posterior descubrieron que la polarizabilidad es un factor que puede ser sustituido adecuadamente en la ecuación de Edwards, en el lugar de  $E_{\eta}$ . Asimismo, en varios sistemas nucleofílicos, a la luz de esta nueva idea, se encontró que ciertos electrófilos, eran --- influenciados principalmente por la basicidad, mientras otros dependían principalmente de la polarizabilidad del nucleófilo.

Por lo tanto, así como en los casos anteriores, se ----- podían clasificar los electrófilos (y nucleófilos también) dentro de 2 grandes categorías.

TABLA 1.1. DESARROLLO HISTORICO DE LA CLASIFICACION DE METALES EN GRANDES GRUPOS.

Goldschmidt (1922).

Litófilos (prefieren ambientes ricos en oxígeno).  
 Calcófilos (prefieren ambientes ricos en azufre).  
 Siderófilos (prefieren ambientes ricos en metales).

Bjerrum (1950).

Cationes tipo  $H^+$  (Constante de estabilidad proporcional a  $z/r$  del catión).  
 Cationes tipo  $Hg^{2+}$  (Constante de estabilidad proporcional a  $E_{OX}^0$  ó  $X$  del catión).

Schwarzenbach (1956, 1961).

Cationes clase A

F >> Cl > Br > I

OH > SH

O > S

O > N

Cationes clase B

I > Br > Cl >> F

SH > OH

S > O

N > O

Ahrland, Chatt y Davies (1958).

Cationes clase A

N >> P > As > Sb > Bi

O >> S > Se > Te

F >> Cl > Br > I

Cationes clase B

N << P > As > Sb > Bi

O << S ~ Se ~ Te

F < Cl < Br << I

Edwards y Pearson (1961).

Electrófilos cuya cinética depende principalmente de la basicidad.

Electrófilos cuya cinética depende principalmente de la polarizabilidad.

b. Principio HSAB.  
(Hard and Soft Acids and Bases).

Ralph G. Pearson (7,8, 9, 10 y 11) ha sacado interesantes conclusiones de estos trabajos. Las ideas fundamentales propuestas por él, se discuten a continuación.

Las tres clasificaciones (Schwarzenbach, Ahrland et al, y Edwards—Pearson) para los iones metálicos, son expresión de un mismo fenómeno y bien pueden reducirse a una sola clasificación, donde los ácidos clase (a) son pequeños y con un estado de oxidación positivo alto; y los ácidos clase (b) están asociados a un estado de oxidación bajo y a un gran tamaño. Tanto metales como no metales pueden ser ácidos tipo (a) o tipo (b) según su carga y tamaño.

Ya que las características que provocan el comportamiento tipo (a) son aquellas que conducen a una baja polarizabilidad; y aquellas que producen el comportamiento tipo (b) conducen a una alta polarizabilidad, es conveniente llamar a los ácidos (a), ácidos duros y a los ácidos (b), ácidos blandos, donde la palabra "duros" expresa el hecho de que estas especies tienen fuertemente unidos sus electrones y la palabra "blando", sirve para enfatizar la debilidad con que tales especies sujetan sus electrones.

La polarizabilidad es tan solo una propiedad conveniente para la clasificación. Puede ser que otra propiedad proporcional a la polarizabilidad sea más responsable de la conducta típica de las dos clases de ácidos. Por ejemplo, los potenciales de ionización o la electronegatividad, que están relacionados con la polarizabilidad.

Bajo este mismo criterio podemos clasificar a las bases, definiendo como una base blanda, a aquella en que el donador es muy polarizable, de baja electronegatividad y fácil de oxidar; mientras que una base dura, por el contrario, será de alta electronegatividad, baja polarizabilidad y difícil de oxidar.

La Tabla 1 muestra ácidos y bases de Lewis clasificados por Pearson como duros, blandos o intermedios.

Una vez establecida tal clasificación, Pearson ha enunciado dos reglas muy sencillas que resumen la mayoría de los datos experimentales conocidos en el llamado Principio HSAB (Hard and Soft Acids and Bases principle):

Regla 1 (Equilibrio). Ácidos duros prefieren unirse a bases duras y ácidos blandos prefieren hacerlos a bases blandas.

Regla 2 (Cinética). Ácidos duros reaccionan más rápidamente con bases duras y ácidos blandos lo hacen con bases blandas.

TABLA 1.2. CLASIFICACION DE ACIDOS Y BASES DUROS Y BLANDOS.

A. Acidos.

Duros.

$H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  ( $Rb^+$ ,  $Cs^+$ )  
 $Be^{2+}$ ,  $Be(CH_3)_2$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $(Ba^{2+})$   
 $Sc^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Lu^{3+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $U^{4+}$ ,  $UO_2^{2+}$ ,  $Pu^{4+}$   
 $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Hf^{4+}$ ,  $VO^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $MoO_3^{3+}$ ,  $WO_4^{4+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{7+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$   
 $BF_3$ ,  $BCl_3$ ,  $B(OR)_3$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Al(CH_3)_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $AlH_3$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$   
 $CO_2$ ,  $RCO^+$ ,  $NC^+$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Su^{4+}$ ,  $CH_3Sn^{+3}$ ,  $(CH_3)_2Sn^{2+}$   
 $N^{3+}$ ,  $RPO_2^+$ ,  $ROPO_2^+$ ,  $As^{3+}$   
 $SO_3$ ,  $RSO_2^+$ ,  $ROSO_2$   
 $Cl^{3+}$ ,  $Cl^{7+}$ ,  $I^{5+}$ ,  $I^{7+}$   
 HX (moléculas que presentan enlace de hidrógeno).

Intermedios.

$Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$   
 $Rh^{3+}$ ,  $Ir^{3+}$ ,  $Ru^{3+}$ ,  $Os^{2+}$   
 $B(CH_3)_3$ ,  $GaH_3$   
 $R_3C^+$ ,  $C_6H_5^+$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$   
 $NO^+$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$   
 $SO_2$

### Blandos.

$\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$   
 $\text{BH}_3$ ,  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{GaBr}_3$ ,  $\text{GaI}_3$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_2$ , carbonos

Aceptores II: trinitrobenzeno, cloroanil, quinonas, TCNE, etc.

$\text{HO}^+$ ,  $\text{RO}^+$ ,  $\text{RS}^+$ ,  $\text{RSe}^+$ ,  $\text{Te}^{4+}$ ,  $\text{RTe}^+$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Br}^+$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{I}^+$ ,  $\text{ICN}$ , etc.

$\text{O}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{RO}\cdot$ ,  $\text{RO}_2\cdot$  (radicales libres)

$\text{M}^0$  (átomos metálicos) y bloques metálicos.

### B. Bases.

#### Duras.

$\text{NH}_3$ ,  $\text{RNH}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,

$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{R}_2\text{O}$

$\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$

$\text{F}^-$  ( $\text{Cl}^-$ )

#### Intermedias.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{N}_2$

$\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$

$\text{Br}^-$

#### Blandas.

$\text{H}^-$

$\text{R}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{RNC}$ ,  $\text{CO}$

$\text{SCN}^-$ ,  $\text{R}_3\text{P}$ ,  $(\text{RO})_3\text{P}$ ,  $\text{R}_3\text{As}$

$\text{R}_2\text{S}$ ,  $\text{RSH}$ ,  $\text{RS}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$\text{I}^-$

Esto no quiere decir que un ácido duro forme compuestos estables solo con una base dura; o que un ácido blando haga lo mismo exclusivamente con una base blanda.

Lo que dice el Principio HSAB, es que una base blanda formará, por lo general, complejos más estables con un ácido blando que con uno duro; y similarmente en el caso de una base dura.

O si se quiere, se puede decir que los complejos de ácidos y bases duros o ácidos y bases blandos poseen una estabilización extra. Es decir, que para describir las propiedades de enlace de un ácido o base de Lewis, no basta considerar su acidez, sino también su comportamiento duro-blando.

Para representar matemáticamente lo dicho, Pearson propone la siguiente expresión, para la constante de estabilidad o de velocidad del complejo A:B.

$$\log K = S_A S_B + \sigma_A \sigma_B \dots$$

Donde  $S_A$  y  $S_B$  son factores de fuerza (acidez) correspondientes al ácido A y a la base B; mientras que  $\sigma_A$  y  $\sigma_B$  son factores de "dureza-blandura" para el ácido A y la base B.



En esta ecuación, el término  $\sigma_A \sigma_B$  es el responsable de la estabilización extra de que habla el Principio HSAB, cuando el ácido y la base son ambos duros o ambos blandos.

De acuerdo con lo anterior, los valores de  $\sigma$  deben ser - del mismo signo para las combinaciones duro-duro y blando-blando; pero de signo contrario en las combinaciones duro-blando.

De este modo, el producto  $\sigma_A \sigma_B$  será positivo para los casos favorables duro-duro o blando-blando, aumentando el valor de  $\log K$ ; mientras que en el caso desfavorable duro-blando, será negativo y el valor de  $\log K$ , disminuirá, por tanto.

La ecuación (I) permite explicar el hecho de que un ácido muy fuerte como el protón, pueda formar con  $R_3Sb$ , una base blanda, un complejo más fuerte que el que forma con ella un ácido --blando, pero débil como la quinona. También podemos ver que se puede formar un compuesto muy estable entre un ácido fuerte y --una base fuerte, aunque se trate de una combinación "duro-blando".

Hay que notar que si bien los ácidos más fuertes son generalmente duros, no todos los ácidos duros son fuertes. Del mismo modo, muchas pero no todas las bases blandas son muy débiles (benceno, CO, etc.).

Ecuaciones de este tipo se han estado usando frecuentemente para representar datos de equilibrio o de velocidad. Tales ecuaciones de 4 parámetros han sido el siguiente paso, después de encontrarse que las ecuaciones de 2 parámetros (relaciones - lineales de energía libre) no funcionan adecuadamente.

En la tabla 1.3 se muestran algunas de las ecuaciones de 4 parámetros propuestos para sistemas de ácidos y bases de Lewis.

TABLA 1.3. COMPARACION DE ALGUNAS ECUACIONES DE 4 PARAMETROS PARA SISTEMAS DE ACIDOS Y BASES DE LEWIS.

AUTOR	PRIMER TERMINO	SEGUNDO TERMINO
Milliken (1951)	Término Electrostático.	Término de Resonancia.
Edwards(1954, 1956)	Factores de basicidad $bH$ ó $\beta H$	Factores nucleofílicos $aP$ ó $\alpha E$
Williams (1954, 1963)	Término de Madelung $A / r$	Término de Polarización $B \cdot I$
Pearson (1963)	Factores de fuerza $S_A S_B$	Factores de dureza-bl <u>an</u> dura $\sigma_{A B}$
Drago y Wayland	Factores electrostáticos $E_A E_B$	Factores covalentes $C_A C_B$
Hudson y Klopman	Término de carga contro <u>l</u> lada	Término de frontera con <u>l</u> trolada

### C. Consideraciones Teóricas.

El interés científico generado alrededor del Principio HSAB fué tanto mayor cuanto que se ha comprobado su cumplimiento en un sinnúmero de casos. Algunos ejemplos sobre su utilidad y sus aplicaciones se expondrán en la siguiente sección.

En ésta la inquietud es otra: la de reflexionar acerca del por qué existen dos clases de aceptores y donadores y qué propiedades les hacen preferirse mutuamente cuando ambos pertenecen a la misma categoría (duros con duros y blandos con blandos). O dicho de otro modo, si el Principio HSAB parece funcionar, deben de existir explicaciones de tipo teórico al respecto.

La explicación más antigua es tomada de la teoría iónico-covalente. En esta teoría se supone que los ácidos y bases duros se unen principalmente por medio de fuerzas iónicas. Esta interacción se ve favorecida por altas cargas y tamaños pequeños. En cambio, la unión entre los ácidos y bases blandos se establece fundamentalmente por enlaces covalentes. Para obtener un enlace covalente adecuado los dos átomos unidos tendrán que ser de tamaño y electronegatividades similares.

Si bien esta teoría no abunda en las estructuras electrónicas de las especies, es evidente que debe estar contenida en la más compleja y general Teoría del Enlace Químico, que hoy conocemos.

En principio, cualquier fenómeno químico puede ser descrito mediante la Química Teórica. Es decir, a través de la resolución de las ecuaciones correspondientes de la mecánica cuántica, se puede conseguir tanto la descripción termodinámica como la descripción cinética de cualquier sistema químico.

Sin embargo, la verdadera dificultad estriba en la terrible complejidad matemática, que se alcanza en el tratamiento químico cuántico de los sistemas en que estamos interesados: complejos ácido-base, formados a partir de moléculas más simples -- (o incluso átomos) que se encuentran inmersas en un determinado solvente. Hay que recordar que incluso un sistema tan sencillo como el de tres cuerpos (un núcleo, dos electrones), debe ser -- resuelto con aproximaciones puesto que es imposible obtener una solución exacta.

Mientras surgen nuevas técnicas matemáticas, capaces de abordar exitosamente los hasta ahora monstruosos cálculos que requiere la Teoría del Enlace Químico, se debe proceder un tanto -- a la inversa: a partir de los datos experimentales, termodinámicos y cinéticos, se elaboran una serie de modelos semiempíricos que intentan aproximarse al modelo puramente teórico.

La Termodinámica y la Cinética, poseen por sí mismas un cuerpo de conocimientos que en muchas ocasiones nos permiten interpretar directamente las interacciones existentes en los siste

mas químicos, mediante el análisis de los datos experimentales.

Sigamos entonces en este mismo sentido, es decir, desde - los estudios directos de los datos termodinámicos y cinéticos -- hasta los estudios teóricos, propiamente dichos, los trabajos -- que se han realizado para explicar el Principio HSAB.

En Cinética, la principal aportación es el trabajo realizado por Edwards y Pearson, cuyos resultados, entre otros, condujeron a éste último a formular el par de reglas que constituyen el Principio HSAB.

Si bien existen varios trabajos que aplican el Principio de Pearson a problemas de cinética, ninguno va más allá en lo -- que concierne a las explicaciones teóricas.

Quizá la pobreza de trabajos de Cinética que nos ayuden a comprender más sobre la dureza-blandura, es debido a nuestra aún débil comprensión de la Cinética misma. Al respecto, C.K. Jorgensen ha opinado que "La Cinética es como la Medicina o la Lingüística: es fascinante y es útil, pero es demasiado pronto para esperar entender mucho acerca de ella".

En Termodinámica, existen dos importantes y extensos trabajos, el de Ahrland (12) y el de Schwarzenbach (13).

El primero hace un exhaustivo estudio sobre la Termodinámica del enlace coordinado, haciendo especial énfasis en tres puntos:

1. La formación de complejos con O y N como donadores.
2. La formación de complejos con S y P como donadores.
3. La formación de complejos en medios con una pequeña constante dieléctrica y especialmente en fase gaseosa.

En el de Schwarzenbach, a partir de los datos experimentales para  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  el autor descubre un criterio adecuado para saber si la interacción del complejo formado es principalmente covalente o principalmente iónica.

Las asociaciones de cationes  $d^{10}$  con donadores de oxígeno o flúor, son usualmente un tanto endotérmicas o sólo ligeramente exotérmicas y la estabilidad del aducto se debe principalmente a un cambio de entropía grande y positivo.

Del otro lado, la adición de otro tipo de ligantes (con átomos donadores diferentes de O y F) siempre resulta considerablemente exotérmica y el  $\Delta H$  es el factor dominante en la ecuación de Gibbs-Helmholtz para dar un  $\Delta G$  negativo:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Asociaciones duras:  $T\Delta S$  dominante y positivo.

Asociaciones blandas:  $\Delta H$  dominante y negativo.

Los resultados de ambos trabajos están de acuerdo con lo -- que propone la teoría iónico-covalente en el sentido de que el enlace entre ácidos y bases duros debe ser en gran medida electrostática, y el enlace entre ácidos y bases blandos debe ser -- más covalente.

Anteriormente, en otro tipo de trabajo, que no era estrictamente termodinámico, Williams y Hale (14) habían presentado una investigación muy interesante sobre la clasificación de aceptores y donadores en Química Inorgánica.

Ellos proponen una serie de modelos energéticos para explicar la energía de enlace de los complejos ácido-base en términos de parámetros atómicos.

Los modelos de aproximación a la energía de enlace son:

1. Modelo iónico.
2. Modelo iónico más energía de London.
3. Modelo iónico más energía de Polarización.
4. Covalencia.
5. Energía de Solvatación.



Sus principales conclusiones son acerca de que uno de los factores más importantes en la clasificación de aceptores y donadores como clases (a) y (b), es el predominio del carácter iónico o covalente del enlace. Indudablemente el porcentaje de carácter iónico o covalente depende de la carga de las especies -- consideradas y del solvente alrededor de ellas. Las energías - de London y de las polarizaciones clásicas juegan también un papel importante, aunque en menor medida.

Los autores no están de acuerdo con los términos "duros" y "blandos" para la clasificación de los ácidos y las bases, por ser demasiado cualitativos y porque poseen un significado específico que no siempre refleja las propiedades de los aceptores y los donadores. Es por eso que en sus conclusiones se refieren a la clasificación de Ahrland, Chatt y Davies y no a la de Pearson.

Por otro lado, una breve nota donde Pearson (15) detecta una falla en la conocida ecuación de Pauling para calcular energías de enlace a partir de las electronegatividades, permite -- que Evans y Huheey redacten 3 artículos (16, 17,18) acerca de -- las energías asociadas en algunas interacciones de ácidos y bases duros y blandos.

Desde un punto de vista práctico, son los cambios de entalpía o de energía libre en reacciones como:



los que importan en Química. Para estos equilibrios, según el concepto de Pauling, la estabilización del enlace entre los elementos más electronegativos y el menos electronegativo debe determinar la energética y el sentido de la reacción. Pearson ha mostrado que muchos equilibrios como:



no se comportan como predice la ecuación de Pauling:

$$\Delta H = 46 (X_C - X_A) (X_B - X_D)$$

ya que el valor calculado de  $\Delta H$  con esta ecuación da el signo contrario al encontrado experimentalmente.

Para el equilibrio (1.3) la ecuación de Pauling predice que  $\Delta H = -21$  kcal. El valor experimental es  $+17$  kcal. Lo cual quiere decir que el equilibrio está desplazado a la izquierda, no a la derecha como establece el resultado de la ecuación de Pauling.

Si pensamos en términos del Principio HSAB, podemos observar que se predice adecuadamente el sentido de la reacción. En el equilibrio (1.3) las interacciones duro-duro (LiF) y blando-blando (CsI) se ven favorecidas sobre las interacciones duro-blando (LiI y CsF).

El Principio HSAB, aunque no puede predecir la magnitud de  $\Delta H$ , al menos tiene la virtud de dar casi siempre el signo co-

rrecto. Esto es lo más útil en la química experimental.

La Tabla (1.4) muestra algunas reacciones, señaladas por -- Pearson, en las que falla la ecuación de Pauling.

En el primer artículo de la serie Electronegativity Acids - and Bases, Evans y Huheey señalan que no existe ningún conflicto fundamental entre el Principio HSAB y la ecuación de electronegatividad de Pauling. Con datos más recientes de electronegatividad (Mulliken—Jaffé) los autores indican que el concepto de -- Pauling de "energía iónica de resonancia" desprecia la variación en longitud de enlace de molécula a molécula. Si bien el error que se comete no es serio para el cálculo de electronegatividades a partir de energías de enlace, se agudiza cuando se aplica a la predicción de reacciones del tipo (1.2).

En el siguiente artículo analizan los efectos del tamaño en las interacciones de ácidos y bases duros y blandos. Se con-- cluye que las interacciones duro-duro son especialmente estabili-- zadas por tamaños pequeños que favorecen no sólo la energía de Madelung (iónica) sino también la energía de enlace covalente.- Para las especies iónicas estudiadas, la interacción blando-blan-- do es forzada por la tendencia de las especies duras al asociar-- se entre ellas.

TABLA 1.4 ALGUNAS REACCIONES EN QUE FALLA LA ECUACION DE ---  
PAULING (15).

	$\Delta H$ exp.	$\Delta H$ calc.
$\text{Be I}_2 + \text{Sr F}_2 \rightleftharpoons \text{Be F}_2 + \text{Sr I}_2$	-48 Kcal	+35 Kcal
$\text{Al I}_3 + 3\text{Na F} \rightleftharpoons \text{Al F}_3 + 3\text{Na I}$	-94	+127
$\text{HI} + \text{Na F} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{Na I}$	-32	+76
$\text{La F}_3 + \text{Al I}_3 \rightleftharpoons \text{Al F}_3 + \text{La I}_3$	-9	+84
$\text{Ca O} + \text{H}_2 \text{S} \rightleftharpoons \text{Ca S} + \text{H}_2 \text{O}$	-37	+25

Por último, en el tercer artículo, Huheey y Evans proponen un método para estimar la energía total de enlace como la suma de tres energías. Estas son la energía de Madelung, derivada de un modelo coulombico; la energía covalente, relacionada con la media geométrica de Pauling pero permitiendo una gradual "pérdida de traslape" conforme aumenta la ionicidad; la energía de electronegatividad, resultante de transferir densidad electrónica de un elemento menos electronegativo a un elemento más electronegativo. La principal conclusión de este trabajo es que las interacciones duro-duro, contienen un considerable porcentaje de enlace covalente, y que la creencia de que las interacciones duro-duro son "iónicas" y las interacciones blando-blando son "covalentes", es una mera simplificación que puede dejarse de lado, en la actualidad.

En el plano teórico, Pearson ha mencionado como apoyo a su Principio HSAB, las investigaciones previas de Chatt y Mulliken, referentes a la teoría del enlace  $\pi$ .

La teoría del enlace  $\pi$  de Chatt resulta especialmente apropiada para los cationes metálicos del grupo B, que pueden formar enlaces  $\pi$  de retrocoordinación con los ligandos adecuados, debido a la presencia de electrones "d". Tales ligandos serán aquellos que tengan orbitales vacíos en su estado basal, como P, As, S ó I, moléculas orgánicas insaturadas, el carbonilo y los isonitrilos.

Inversamente, los cationes metálicos del grupo A con orbitales libres de baja energía se asociarán a las bases que posean pares electrónicos disponibles, formando enlaces  $\pi$  en el sentido opuesto, es decir, donando electrones desde el ligante hacia los orbitales vacíos del metal.

Mulliken explica la gran estabilidad entre especies blandas mediante la hibridación de los orbitales "p" y "d" que aumenta la superposición de los orbitales  $\pi$  de enlace y disminuye la de los de antienlace.

Posteriormente, C.K.Jorgensen (19,20) ha publicado dos artículos donde aplicando la química inorgánica, la espectroscopía, la teoría de grupos y la lógica formal, discute las relaciones entre "blandura", enlace covalente, ionicidad y polarizabilidad eléctrica. Entre otras conclusiones interesantes, establece que la blandura está más relacionada con la polarizabilidad que con las energías de ionización y las electronegatividades.

Sin embargo, el estudio teórico más interesante y completo es, sin lugar a dudas, aquél presentado por Klopman (21). El ha desarrollado un elegante trabajo basado en la teoría de la perturbación de la mecánica cuántica considerando en sus cálculos, además de los reactivos, la influencia que sobre ellos tiene el solvente.

El método enfatiza la importancia de los efectos de carga y frontera controladas. Los orbitales "frontera" son los orbitales ocupados de mayor energía del átomo donador, así como, los orbitales de menor energía del átomo aceptor. Si la diferencia en energía de estos orbitales es muy grande, la transferencia -- electrónica que se produce es muy poca y se obtiene entonces una interacción de carga controlada. El complejo se mantiene unido por fuerzas iónicas principalmente.

Si los orbitales "frontera" son de energía similares, existe una gran transferencia electrónica del donador al aceptor. -- Esta es una interacción de frontera controlada y las fuerzas de enlace son primordialmente covalentes.

Las interacciones duro-duro, se pueden considerar como de carga controlada y las blando-blando como de frontera controlada.

Finalmente, en 1981, Douglas y Kollman (22) han hecho un -- análisis del principio HSAB mediante la aplicación de la teoría del orbital molecular ab initio. Los cálculos obtenidos sugieren que en general, en fase gaseosa, el orden de las afinidades de ácidos y bases de Lewis sigue el orden duro-duro  $\succ$  duro-blando  $\succ$  blando-blando. Por lo tanto, se sugiere que la atracción blando-blando observada en el Principio HSAB es principalmente -- un efecto del solvente,

#### d. Aplicaciones.

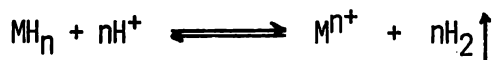
El Principio HSAB intenta ser, según el deseo de Ralph G. - Pearson, una regla sencilla que condense una gran cantidad de información química en un mínimo de palabras, de tal modo, que sea útil para recordar, explicar e incluso predecir de una manera general y cualitativa, un gran número de fenómenos aparentemente -- sin relación.

Con el fin de proporcionar una idea más amplia y más clara, de cómo y en qué medida puede ser útil el Principio HSAB, se presentan a continuación una serie de ejemplos, donde la aplicación de la regla de Pearson resulta de gran ayuda.

#### QUIMICA INORGANICA.

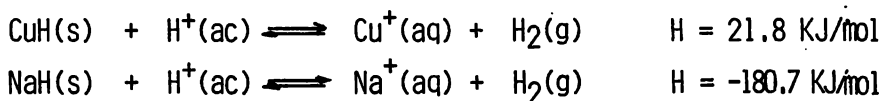
En sus revisiones sobre el Principio HSAB (7,8,9,10,11) ---- Pearson ha cubierto muchas de las aplicaciones más simples a los sistemas inorgánicos, particularmente a la química de coordina-- ción en medio acuoso.

Un ejemplo sencillo es la facilidad relativa de la hidrólisis para hidruros metálicos en solución ácida:





Esto puede ser visto como una reacción de sustitución entre los ácidos  $M^{n+}$  y  $H^+$  frente a la base  $H^-$ . En solución acuosa,  $H^-$  es una base blanda y  $H^+$  es un ácido duro. Tomando dos cationes  $M^+$  encontramos que el catión más blando es mejor compitiendo con el  $H^+$  por el anión blando  $H^-$  :



Este es un ejemplo específico de la observación más generalizada de que los hidruros "iónicos" de los metales IA y IIA son mucho más fáciles de hidrolizar que los hidruros "covalentes" de los metales IB y IIB.

Otro ejemplo, acerca de la síntesis de compuestos de silicio del tipo  $R_3SiX$ , ha sido dado por Jolly (23). Para estos compuestos uno puede construir una "serie de conversión":



Un compuesto puede ser convertido en cualquier otro a su derecha calentándolo con la sal de plata apropiada. Esto parece ser una consecuencia práctica de que la base más blanda prefiere al catión blando  $Ag^+$  sobre el ión más duro  $R_3Si^+$ .

Una valiosa generalización basada en el Principio HSAB fué hecha por Jorgensen (24) en 1964. El indicó que la presencia --

de ligantes duros alrededor de un centro ácido tiende a convertir este centro más duro y más atractivo para subsiguientes ligantes duros. Consecuentemente la presencia de ligantes blandos alrededor de un centro ácido lo convierten en un centro más atractivo para otros ligantes blandos.

Por lo tanto el  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}$  y el  $\text{Co}(\text{CN})_5\text{I}^{3-}$  son estables en solución acuosa, mientras que el  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}^{+2}$  y el  $\text{Co}(\text{CN})_5\text{F}^{3-}$  no lo son.

Por otro lado, el  $\text{BF}_3$  es un típico ácido duro, pero el  $\text{BH}_3$  es un ácido blando. En ambos casos, el boro tiene un estado de oxidación +3. Sin embargo, los iones hidruros, blandos y fácilmente polarizables, transmiten una porción de su carga negativa al átomo de boro. Por lo tanto, el boro tiene una carga efectiva mucho menor que +3. El ión fluoruro no siendo polarizable retiene sus electrones, por lo que la carga efectiva en el boro sigue siendo cercana a +3.

El  $\text{BH}_3\text{CO}$  es un complejo estable pero el  $\text{BF}_3\text{CO}$  no se conoce, en cambio. Dado que el CO es una base blanda típica, se ve que los grupos blandos H, hacen posible que el boro también acepte al CO. Por el contrario, el  $\text{BF}_3$  forma complejos estables como  $\text{BF}_3\text{NR}_3$  ó  $\text{BF}_3\text{OR}_2$  donde  $\text{R}_2\text{O}$  es un éter. Las bases duras F y  $\text{R}_2\text{O}$  sí son compatibles.

Para sintetizar compuestos organometálicos de los elementos de transición, importantes como el cromo, el manganeso, el fierro y el níquel, se necesita que el estado de oxidación de estos elementos sea bajo o incluso cero. Para lograr esto, se necesita -- que el resto de los ligantes sean blandos, de tal modo que puedan mantener el metal en un bajo estado de oxidación y acentuar el -- efecto simbiótico. Gracias a esta situación, se han podido sin-- tetizar cientos de compuestos organometálicos usando ligantes --- orgánicos como el  $\text{CH}_3$ , el  $\text{C}_2\text{H}_5$ , el  $\text{C}_2\text{H}_4$ , el  $\text{C}_6\text{H}_6$ , el  $\text{CO}$  ó el  $\text{H}^-$ .

Burmeisler y Basolo (25) han aplicado el Principio HSAB para discutir el comportamiento del ligante ambidentado,  $\text{SCN}$ . Generalmente la coordinación S es favorecida sobre la coordinación -- N, al aumentar la blandura del metal central (p. ej.  $\text{HgSCN}$  vs --  $\text{ZnNCS}$ ) y para los metales intermedios, algunas veces, es posible - observar ambos isómeros (p. ej.  $\text{CdSCN}$  y  $\text{CdNCS}$ ).

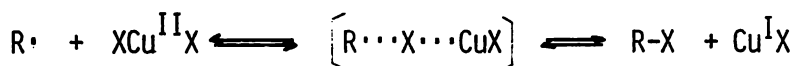
Estas observaciones, sin embargo, no pueden generalizarse - ya que existe un buen número de excepciones, algunas de las cuá-- les discutiremos más adelante.

Un análisis similar del ligante carbonilo ha sido realizado por Crease y Legzdins (26); ellos concluyen que el átomo C es más blando que el átomo O.

Un artículo por Lewis, Long y Oldham (27), mostraba que los iones metálicos podían combinarse con el acetilacetato a través tanto del átomo de carbono como del átomo de oxígeno. Los resultados para  $Pt^{2+}$ , hoy los podemos entender como lo esperado cuando un ligante ambidentado reacciona con un ácido blando.

Posteriormente (28) ampliaron el estudio para  $Ag^+$ ,  $Au^+$ , --  $Hg^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Rh^+$ ,  $Pt^{4+}$ . Los resultados concuerdan con el Principio HSAB. Los iones metálicos duros reaccionan con los átomos de oxígeno del ligante. Los iones metálicos blandos y electrófilos como los halógenos, el azufre, el oxígeno, el selenio y el telurio, reaccionan con el átomo de carbono.

Por último, veremos una aplicación sobre un problema que abarca reacciones de radicales libres, ácidos-bases y redox. -- Jenkins y Kochi (29) han mostrado que el ataque de un radical al quilo al Cu (II) puede realizarse por dos mecanismos. El primero consiste en el ataque del radical a uno de los ligantes del complejo de cobre, resultando una reacción de desplazamiento con la correspondiente reducción de cobre (II) a cobre (I):



El segundo consiste en el ataque del radical directamente sobre el Cu (II), su reducción a Cu (I) y la generación de un ión carbonilo:



El ion carbonio puede combinarse con  $X^{-}$  para dar  $RX$ , sufrir eliminación para dar un alqueno y  $HX$ , o reaccionar de algún modo con el solvente.

La preferencia de un radical por seguir una de las dos rutas dependerá, por supuesto, de la estabilidad del ion carbonio resultante. Sin embargo, la elección, también depende de la blandura de los ligantes en el complejo de cobre. Los radicales libres son blandos, y el ataque a los ligantes se favorecerá al aumentar su blandura. Al disminuir la blandura de los ligantes, el ataque al moderadamente centro blando de cobre se convierte paulatinamente en la ruta más favorable.

En la Tabla 1.5 se resumen estas conclusiones para una variedad de complejos de  $Cu(II)$ .

#### QUIMICA ORGANICA.

El Principio HSAB fué aplicado en detalle, por primera vez por Pearson y Songstad (30) en 1967, a través del estudio de reacciones en fase gaseosa de metanol con una variedad de especies del tipo HB:

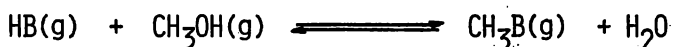


TABLA 1.5 CLASIFICACION HSAB DE LA OXIDACION DE LOS RADICALES -  
ALQUILO POR COMPLEJOS DE COBRE (II).

REACION	X <sup>-</sup> Anión	CLASIFICACION HSAB
Ataque a Cu (II) sustitución oxidativa	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	DUROS
	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
Ataque a X <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	INTERMEDIOS
	Br <sup>-</sup>	
	SCN <sup>-</sup>	
	I <sup>-</sup>	
		BLANDOS

Si la base  $B^-$  tiene donadores blandos, como C, P, I ó S la reacción se desplaza a la derecha puesto que  $B^-$  prefiere al  $CH_3^+$  por ser más blando que  $H^+$ . Si  $B^-$  posee donadores duros como O, F, N entonces la reacción se lleva a cabo en el sentido inverso.

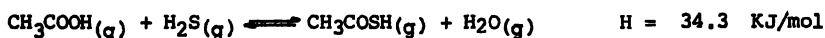
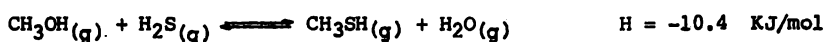
Si consideramos, el ácido  $RS^+$ , como un ácido blando, ya que la carga positiva no es grande y que el átomo aceptor (el azufre), posee dos pares de electrones de valencia que no están fuertemente atraídos, es fácilmente comprensible que el  $RSI$  sea estable - mientras que el correspondiente fluoruro,  $RSF$ , no lo sea puesto - que  $I^-$  es una base blanda y  $F^-$  es una base dura.

El hecho de que los disulfuros,  $RSSR$ , sean estables mientras que los correspondientes de oxígeno,  $RSOR$ , sean desconocidos, se puede explicar del mismo modo.  $RS^+$ , un ácido blando forma un complejo estable con  $RS^-$  una base blanda. En cambio,  $RS^+$  no forma un complejo estable con la base dura  $RO^-$ .

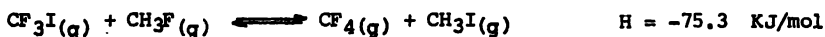
Si pensamos en un carbeno  $CH_2$  como un ácido de Lewis que sólo tiene seis electrones de valencia, será un ácido más blando - que el  $CH_3^+$  puesto que sólo difieren en un protón. Por lo tanto, se puede predecir que productos como el  $CH_2SR_2$  serán más estables que los correspondientes productos con oxígeno  $CH_2OR_2$ . Asimismo, el  $CH_2PR_3$  será más estable que el  $CH_2NR_3$  y el  $CH_2I^-$  más estable que el  $CH_2F^-$ .

El efecto de simbiosis señalado por Jorgensen también se --  
 presenta en Química Orgánica. J. Hine (31) ha mostrado como --  
 los enlaces C-F y C-O en una misma molécula tienden a reforzar-  
 se mutuamente. Siendo duros el F y el O, por un lado, y siendo -  
 blando el H<sup>+</sup>, por el otro, la sustitución de un hidrógeno por --  
 F u O hace más fácil la sustitución del siguiente hidrógeno.

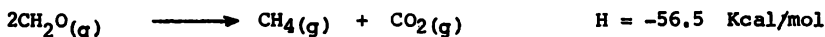
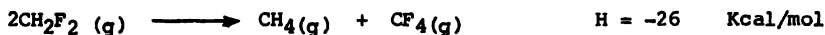
Por la misma razón el CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup> y CF<sub>3</sub><sup>+</sup> deben ser más duros que  
 el CH<sub>3</sub><sup>+</sup>. Esto se confirma por las siguientes reacciones:



y la reacción:



Las combinaciones menos estables serían cuando tuviéramos -  
 ligantes duros y blandos unidos a un mismo centro. Esto coinci-  
 de con las siguientes evidencias experimentales:



Los carbaniones se pueden considerar, en general, como ba-  
 ses blandas y la variación de su blandura es paralela a la hibri-  
 dación del átomo del carbono donador. A mayor carácter p de la



hibridación, mayor la blandura ( $sp^3 > sp^2 > sp$ ). Esto concuerda con las escalas de electronegatividad que muestran que la electronegatividad del carbono disminuye conforme aumenta el carácter p de la hibridación del carbono.

Alquenos, alquinos, olefinas e hidrocarburos aromáticos, -- también son generalmente bases blandas, como se ve por su habilidad para formar complejos organometálicos con metales blandos. - De nuevo, el efecto de simbiosis proporciona un criterio adecuado para predecir la blandura relativa de las especies sustituidas.

El Principio HSAB puede usarse también para predecir cualitativamente velocidades de reacción. Un ejemplo importante está dado por las reacciones de sustitución en moléculas orgánicas como el cloruro de metilo. Ya que el ion  $CH_3^+$  es un centro --- ácido moderadamente blando, las bases blandas como el  $RS^-$ , el  $R_3P$ ,  $S_2O_3^{2-}$  e  $I^-$ , efectúan la reacción de sustitución muy rápidamente.

Las bases duras reaccionan lentamente a excepción del  $OH^-$  - que es una base fuerte hacia cualquier ácido. En este caso, el  $OH^-$  reacciona a una velocidad moderada.

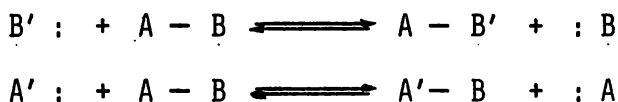
El grupo carbonilo hemos visto que se puede considerar como un ácido duro. Se sabe que las bases duras atacan rápidamente

al grupo carbonilo como en la hidrólisis de ésteres. En cambio, las bases blandas reaccionan muy lentamente. Igual que en el caso anterior, una base fuerte, como el  $\text{CH}_3^-$ , no obstante de ser una base blanda, reaccionará rápidamente.

R.F. Hudson (32) ha usado el Principio HSAB muy extensamente para correlacionar velocidades de reacción de sustitución nucleofílica.

Teichmann y Hilgetag (33) han estudiado el comportamiento del grupo ambidentado tiofosforil. La diferencia en las reactividades nucleofílicas de los grupos  $\text{>P}=\text{S}$  y  $\text{>P}=\text{O}$  es explicada satisfactoriamente por el Principio HSAB. El grupo tiofosforil es una base blanda típica y reacciona preferentemente con metales de los subgrupos "B", halógenos y carbonos con hibridación  $\text{sp}^3$ , mientras que es sumamente inerte ante ácidos duros como el protón, el grupo carbonilo y el fósforo tetraédrico.

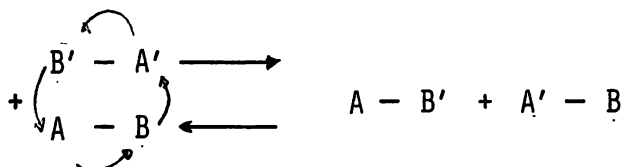
Saville (34) ha observado que muchas reacciones de sustitución nucleofílica y electrofílica en Química Orgánica no son simples desplazamientos únicos:



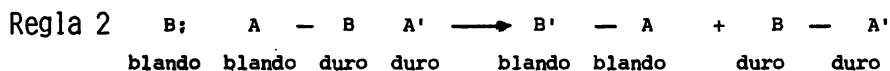
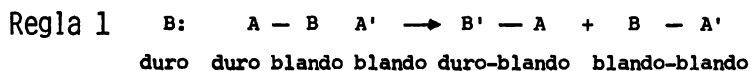
pero de hecho implica ambos ataques nucleofílico y electrofílico sobre el sustrato, simultáneamente, dando lugar a una reacción de cuatro centros en el que el electrófilo y el nucleófilo se asisten mutuamente uno al otro. Las especies atacantes pueden ser independientes una de la otra.



o acopladas

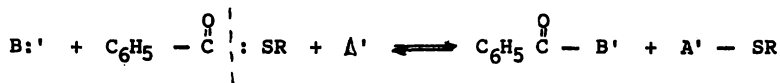


Saville ha señalado que el Principio HSAB nos da un par de reglas para elegir la óptima combinación del nucleófilo y el electrófilo atacantes para un sustrato dado. Las reglas que establecen las condiciones óptimas para interacciones nucleofílicas-electrofílicas de cuatro centros son:

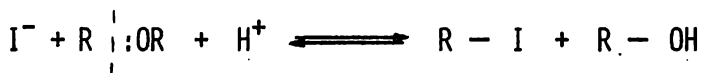


Un ejemplo de la primera regla es el rompimiento de tioéste

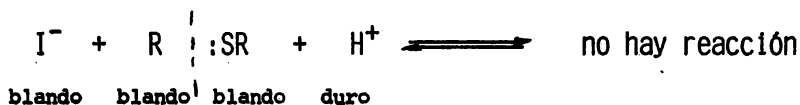
res mediante bases dura ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ) en presencia de cationes metálicos blandos ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ):



La segunda regla puede ser ilustrada por el método de ----- Zeisel para romper éteres:



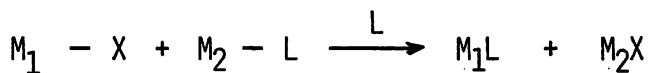
Es interesante mencionar que este método no funciona para - el caso de tioéteres porque las especies duras y blandas no --- "encajan bien":



Finalmente, es de particular interés el trabajo hecho por Ho (35) el cual proporciona un extenso estudio y reinterpretación de la síntesis orgánica en la literatura desde el punto de vista del Principio HSAB. Los campos cubiertos incluyen química de alquenos, química aromática y heterocíclica, química del - carbonilo y química de los compuestos orgánicos de fósforos, azu fre y boro por mencionar unos cuantos.

## CATALISIS.

La velocidad y/o extensión de muchas reacciones de sustitución de ligantes, se sabe que se pueden mejorar por la presencia de algunos iones metálicos. Jones y Clark (36), han mostrado - que numerosos ejemplos de reacciones del siguiente tipo:



pueden ser clasificadas y comprendidas usando las dos reglas -- derivadas por Saville, del Principio HSAB, para las reacciones - orgánicas.

Por ejemplo, la reacción:



se mejora con la presencia de los iones  $Ag^+$  o  $Hg^+$  los cuales forman los complejos  $AgI$  y  $HgI$  con el ligante expulsado. Asimismo, la hidrólisis del  $BF_4^-$



es mejorada por la presencia de  $Th^{+4}$ ,  $Zr^{+4}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Be^{+2}$  ó  $Ti^{+4}$ , - los cuales forman complejos muy estables con el  $F^-$  expulsado.

Estos mismos autores han señalado, también, que en base al Principio HSAB se pueden elegir los catalizadores apropiados pa-

ra la sustitución de ligantes, haciendo la elección según la naturaleza dura o blanda del ligante que se quiere sustituir.

Mediante el uso de este Principio, además, se espera que un gran número de reacciones sean posibles y muestran algunos ejemplos previamente reportados para ejemplificar las posibles ventajas predictivas de tal aproximación.

Ugo (37) discute, en términos similares, la catálisis homogénea de reacciones orgánicas usando los cationes del subgrupo - B. Estos actúan algunas veces como ácidos blandos y otras como ácidos duros. En la catálisis heterogénea, la superficie metálica (estado de oxidación cero) actúa como ácido o base blanda. Bases blandas como el monóxido de carbono y como las olefinas son fuertemente absorbidas por las superficies de los metales de -- transición.

Bases que contiene P, As, Sb, Se y Te, en estado de oxidación bajos, son venenos típicos para las catálisis heterogéneas sobre metales. Estas bases blandas son fuertemente adsorbidas bloqueando los sitios activos. En cambio, las bases ricas en oxígeno y en nitrógeno no son venenos.

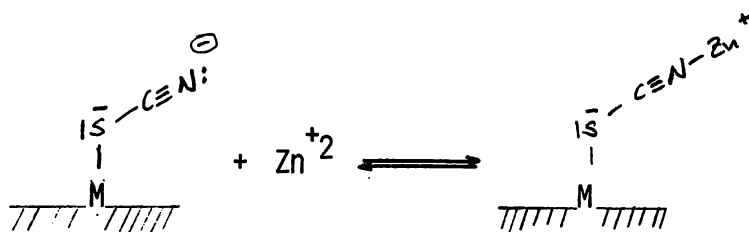
Además de los metales, la otra gran clase de catalizadores heterogéneos son los óxidos metálicos. Estos son ácidos y bases típicamente duros por ejemplo el  $Al_2O_3$ . Sin embargo, ven

do desde el aluminio hasta un metal de transición, como el cromo, se va desde un ácido duro a otro mucho menos duro, con un correspondiente cambio en el comportamiento catalítico. Burwell (38) ha publicado un artículo sobre las propiedades del  $\text{Cr}^{+3}$  en la -- catálisis, desde este punto de vista.

Si las superficies metálicas en catálisis, se considera que tienen una naturaleza blanda, es decir, que los ácidos y bases -- blandos son adsorbidos de la fase gaseosa mientras que las especies duras no lo son, no parece ilógico considerar el funciona-- miento de un electrodo metálico, de la misma manera.

Donald J. Barclay (39) ha aplicado estas ideas para anali-- zar la adsorción de iones en electrodos de metal. Si un elec-- trodo en el punto de carga cero (cuando la carga eléctrica sobre la superficie del electrodo es cero) puede ser considerado blando, entonces se puede esperar que los aniones y cationes blandos sean adsorbidos. En efecto, los resultados de Barclay muestran que existe una correlación entre la fuerza de la adsorción y la blandura del ión adsorbido.

Además, la adsorción de aniones ambidentados puede conducir a la adsorción específica de cationes metálicos duros e intermedios. Por ejemplo,  $\text{Zn}^{+2}$  es fuertemente adsorbido en soluciones de tiocianato. El proceso puede simbolizarse como



### BIOQUIMICA.

Williams ha observado que los iones metálicos en los sistemas vivientes pueden ser subdivididos en dos grandes grupos, con diferentes funciones biológicas y entornos de coordinación. Los miembros del primer grupo son como el  $\text{H}^+$ , generalmente muy móviles y experimentan una variedad de cambios en su entorno de coordinación. Se encuentran involucrados en fenómenos como transporte de energía, conducción nerviosa y movimiento de los músculos. Los miembros del segundo grupo son no móviles y su entorno de coordinación es relativamente invariable. Actúan como grupos prostéticos en las enzimas, sólo o unidos a algún ligante orgánico como aquellos derivados de la porfirina. En estas circunstancias el catión metálico sirve como "sitio activo" por medio del cuál el sustrato se une y orienta durante su transformación.

Es interesante observar que los cationes del primer grupo -



son ácidos duros ( $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ) mientras que los del -segundo grupo son normalmente ácidos intermedios (Cr, Mn, Fe, - Ni, Zn, Cd, etc.). Se puede decir, sin exageración, que " la vida es dura". Ya que los dos grupos de cationes más importantes desde el punto de vista biológico corresponden a las categorías - de ácidos duros e intermedios, es de gran interés descubrir que - la mayoría de los venenos inorgánicos pertenecen a la tercera ca- tegoría y son ácidos blandos ( $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $CH_3Hg^+$ ,  $Sb^{+3}$ ,  $Cd^{2+}$  o ba- ses blandas  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $H_2S$ ).

Las bases blandas son letales incluso en pequeñas dosis, lo cual sugiere que son altamente específicas en su acción. Funcio- nan enmascarando los sitios activos de los metales, mediante coor- dinación, y en más altas concentraciones pueden incluso extraer - los iones metálicos de las enzimas y metaloporfirinas.

Del otro lado, los ácidos blandos son mucho menos especifi- cos. Probablemente, interactúan en forma indiscriminada con los sitios donadores S (con los N en menor grado) que se encuentran - en cualquier organismo. Esto puede conducir a la desactivación de las enzimas al enmascarar el sitio donador S ó a problemas re- sultantes de la precipitación de complejos metal-proteínas.

Es curioso observar que las mismas sustancias que son vene- nos para la catálisis heterogénea, lo sean para los sistemas vi- vientes.

## QUIMICA ANALITICA.

Perrin (40) ha señalado que la determinación de metales duros, tales como  $Mg^{+2}$  ó  $Ca^{+2}$  en presencia de iones blandos o --- intermedios como  $Cu^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Hg^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ag^{+}$ ,  $Au^{+}$ , se puede realizar usando como agente enmascarante el  $CN^{-}$  que es un anión blando. A la inversa, la determinación de metales blandos se -- lleva a cabo enmascarando los cationes duros con  $F^{-}$  que es una - base dura.

## GEOQUIMICA.

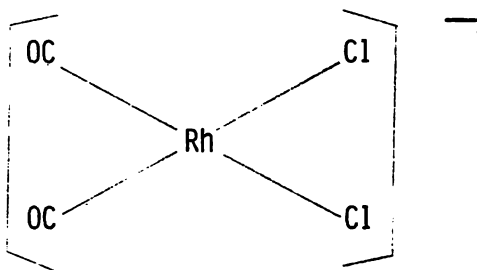
Aunque han sido reportadas varias aplicaciones del Principio HSAB en Geoquímica, en detrimento del justo interés de los especialistas del tema, baste mencionar la clasificación de los elementos según su distribución geológica, descubierta por -- Goldschmidt, en litófilos y calcófilos. Los primeros, son ---- aquéllos que se localizan en ambientes ricos en oxígeno y los segundos los que se encuentren en ambientes ricos en azufre. Los - elementos litófilos son metales duros. En cambio los elementos - calcófilos son blandos.

## FALLAS DEL PRINCIPIO HSAB.

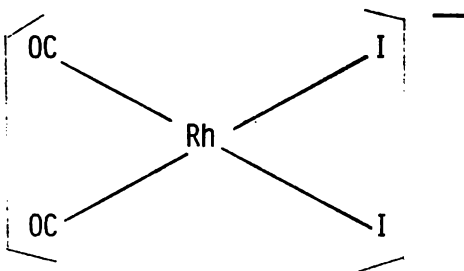
Justo es decir que el Principio HSAB no es infalible. No - obstante los numerosos casos en que se puede aplicar con éxito

el Principio de Pearson, también es cierto que existen varios casos en que sus reglas no se cumplen. Mencionaremos brevemente algunos de ellos.

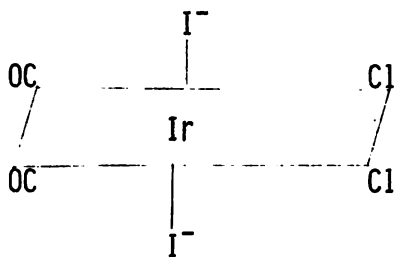
Se han descubierto una gran cantidad de excepciones al efecto simbiótico propuesto por Jorgensen, todos ellos virtualmente conectados con el conocido efecto trans de la química de coordinación. En términos del Principio HSAB podemos decir que dos ligantes blandos en mutua posición trans tendrán un efecto desestabilizante cuando se encuentran unidos a átomos metálicos blandos. Pearson ha llamado esto el efecto antisimbiótico. Por ejemplo:



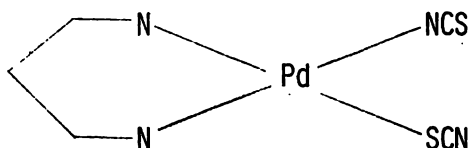
se forma en preferencia de



y el  $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2\text{I}_2^-$  en su forma termodinámicamente estable es



en lugar del isómero en el cual los ligantes I son trans a los ligantes CO. Un ejemplo más interesante es el  $\text{PdL}(\text{NCS})(\text{SCN})$  donde L es el 1-difenilfosfino-3-dimetilaminopropano. El ligante tiocianato unido por N es trans a P y el tiocianato unido por S es trans a N



El efecto simbiótico es más pronunciado en los complejos lineales y cuadrado planos, menor para los complejos octaédricos y mínimo para los complejos tetraédricos, para los cuales la generalización original de Jorgensen es totalmente válida.

Algunos ejemplos en la literatura, sobre el efecto antisimbiótico son los artículos de Burmeister y Basolo (25), Belluco et al (41) y Trahanovsky y Doyle (42).

## II. ESCALA Y PROPIEDADES DE LA DUREZA-BLANDURA.

### a. Algunas objeciones al principio HSAB.

La forma como emergió el Principio HSAB, a partir de la - observación de dos grupos de metales con características ácidas opuestas; la relativa sencillez de las reglas propuestas por -- Pearson; y la aparente generalidad de sus aplicaciones, conducen en una primera instancia a pensar que el antiguo problema de la reactividad ha sido resuelto, cuando menos para fines prácticos.

Sin embargo, antes de generar mayor entusiasmo, es necesario detenerse un momento a reflexionar, sobre el alcance y la validez reales de dicho principio. Las preguntas inmediatas que pueden surgir, son las siguientes:

1. ¿El Principio HSAB tiene una aplicación tan general - como la que se pretende?.

2. ¿Qué criterio o criterios se usan para definir cuándo una especie es dura o blanda?.

3. ¿Basta con la división gruesa de duros, blandos e intermedios, o es necesario establecer entre dos sustancias duras, por ejemplo, cuál de ellas lo es más y en qué medida?.

4. ¿Es el comportamiento duro-blando, tan importante como para poder explicar por sí solo, el complejo problema de la reactividad?.

5. ¿Es válido pensar en la existencia de dos parámetros totalmente independientes entre sí, como serían la fuerza intrínseca y la dureza-blandura? ¿O ambos parámetros, son tan sólo - producto de una misma causa: la estructura electrónica de la -- especie en cuestión?.

Williams y Hale (14) han realizado un cuidadoso trabajo donde intentan esclarecer qué tipo de energías son las que más - contribuyen en la clasificación de aceptores y donadores en Química Inorgánica.

Sus principales conclusiones respecto al Principio HSAB son las siguientes:

Primeramente establecen que las reglas de Pearson no son tan generales como pretenden, siendo de valor solamente entre - grupos específicos de aceptores y donadores. Por ejemplo, no es claro que los términos "duro" y "blando" se refieran a lo -- mismo para especies iónicas que para especies neutras. En los artículos publicados por Pearson no se encuentra ningún tipo de aclaración o de advertencia al respecto.

Por otra parte, al aproximar la energía de enlace de los haluros metálicos de las familias IA y IIA, mediante simples cálculos iónicos, encontraron una adecuada correlación entre las energías experimentales y las calculadas por:

$$\Delta H_{ion} = - \frac{A z_1 z_2}{r_e} \left( 1 - \frac{1}{n} \right)$$

donde  $r_e$  es la distancia de equilibrio entre ambos iones,  $n$  es el exponente de la energía de repulsión  $-B/r_e^n$  y  $A$  es una constante tipo Madelung. El valor  $r_e$  es obtenido experimentalmente.

Una modificación al modelo iónico es añadir a la energía iónica una energía de polarización igual a  $-\frac{\sum \sigma (f)}{Z r_e^4 (1 + m/r_e^3)}$

donde  $\sigma$  es la polarizabilidad del ión polarizable (el haluro, usualmente),  $f$  es una constante que considera el número de átomos en la molécula y su geometría, y  $m$  es un factor geométrico. La suma considera también la polarización del catión.

El valor máximo de este término, se obtiene para el catión más pequeño unido al anión más grande, e invariablemente el menor valor se obtiene para la unión entre el catión más grande y el anión más pequeño. Por lo tanto, este término de energía incrementa el carácter clase (b) — secuencia de afi-

nidad  $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$  — de un catión polari--  
zante pero no polarizable. En cambio, para un catión polariza-  
ble grande, la polarización por un anión pequeño aumenta el ca--  
rácter clase (a). El catión polarizable presenta una afini-  
dad relativa  $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ .

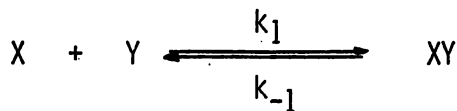
Desafortunadamente, las energías de polarización de este tipo trabajan en dos sentidos: generan un comportamiento clase (b) debido a la polarizabilidad del anión, pero un comportamien to clase (a) debido a la polarizabilidad del catión. La polari zabilidad, desde este punto de vista, no puede asociarse direc- tamente a la clasificación (a) / (b). Ya que los términos -- duro-blando surgieron como una forma de expresar la polarizabi- lidad de las especies, es evidente que no necesariamente deben usarse como sinónimos de clase (a) y clase (b) como lo plantea Pearson en sus artículos.

Es más, sobre la base de polarizabilidades de este tipo puede suceder que las interacciones duro-duro y blando-blando - no sean las preferentes. Es notorio que algunos de los átomos más polarizables ( $Rb^+$ ,  $Ba^{2+}$ ) no están clasificados como --- blandos en la Tabla (I).

Estos mismos autores, también presentan objeciones a la idea de que el orden de dureza-blandura es el mismo en cinética



y en termodinámica. Considérese un centro positivo X que se aproxima a un grupo Y, cuyas constantes de velocidad son:



Si la constante de velocidad  $k_1$  es muy grande (interacción duro-duro ó blando-blando) no forzosamente la constante de equilibrio  $K_{eq} = k_1/k_{-1}$  tiene que ser grande también. De hecho, se sabe que buenos grupos atacantes son buenos grupos salientes ( $k_{-1}$  es grande, entonces), por lo que  $K_{eq}$  puede ser grande, pequeña o completamente sin relación respecto a  $k_1$ .

En este caso, resulta una extrapolación aventurada presentar la misma clasificación duro-blando para los casos cinéticos y termodinámicos.

Por su parte Russell S. Drago (43, 44, 45) ha hecho una severa crítica al principio HSAB. En especial, hace resaltar la forma arbitraria como se utiliza el multicitado Principio. Debido a su naturaleza meramente cualitativa, argumenta Drago, es muy fácil hacer coincidir una gran cantidad de hechos experimentales, con la explicación propuesta.

En la literatura que versa sobre la aportación de Pearson, los resultados son explicados después de que la respuesta es co-

nocida. Además, con frecuencia estos conceptos son utilizados para "explicar" datos que no están directamente relacionados con la fuerza de enlace.

Ya que Pearson ha establecido que la "fuerza intrínseca" es el factor dominante, en la formación de un aducto, mientras que la "dureza-blandura" es tan sólo un efecto secundario; cuando la explicación HSAB no funciona, se puede argüir que en tal caso, la falla se debe al efecto predominante de la fuerza. De este modo, el Principio HSAB resulta infalible en todas las --- ocasiones. Esto es bastante grave, puesto que deja de lado -- una gran cantidad de hechos químicos interesantes, haciéndonos creer que se han comprendido, cuando en realidad no sucede así.

Las críticas de Drago al Modelo de Pearson, han surgido de comparar éste, con su propio modelo. Drago y Wayland (43) - en 1965, de acuerdo con la descripción iónico-covalente de las interacciones ácido-base, han propuesto una ecuación para predecir entalpías de formación de aductos, en fase gaseosa y solventes poco polares: 
$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B$$
 donde --- E y C son dos parámetros calculados empíricamente, que representan las contribuciones iónicas y covalente, respectivamente, de cada donador y cada aceptor.

Se ha sugerido que ambos modelos pueden estar correlacio

nados entre sí, al pensar que la dureza-blandura relativa está representada por el cociente C/E. Sin embargo, Drago ha --  
mostrado claramente que se trata de modelos diferentes. El mo-  
delo de Drago, intenta abarcar la interacción total mediante --  
los componentes electrostáticos y covalentes; en cambio, el mo-  
delo de Pearson sólo explica parte de la interacción, la que co-  
rresponde al parámetro  $\sigma$  (dureza-blandura); y ésto sólo -  
de una manera cualitativa, ya que no hace ningún intento por --  
asignarle una magnitud.

En el modelo de Drago, los parámetros E y C pueden ser -  
grandes (o pequeños) para una misma especie. En el Principio  
HSAB, dureza y blandura son los extremos de una misma escala; -  
es decir, son mutuamente excluyentes: si alguna especie se hace  
menos dura, entonces significa que se ha hecho más blanda.

En fin, la polémica está viva aún, y será el futuro ----  
quién le dé la razón a unos u otros. Mientras tanto, es claro  
que uno de los problemas principales que se encuentra en el cen-  
tro de la discusión, es la vaguedad e imprecisión con que están  
definidos los términos "duro" y "blando", dando pie a que los -  
criterios para establecer la dureza-blandura de una determinada  
especie, sean más de tipo intuitivo o subjetivo, en detrimento  
de la objetividad que requiere todo conocimiento científico.

Pearson ha manifestado serias dudas acerca de la utilidad de hacer cuantitativo el Principio HSAB. Lo que se gana en precisión, dice, seguramente se pierde en generalidad. No será posible obtener una escala que sea aplicable para todos los solventes y todas las temperaturas.

No obstante, en este trabajo se intentará, precisamente, analizar la contribución de las diferentes propiedades que sirven para caracterizar como duras o blandas a las distintas especies.

Antes de ello, en las siguientes secciones vamos a hablar, primero, de las escalas de dureza-blandura que se conocen hasta la fecha; y posteriormente sobre las propiedades, reportadas en la literatura, que se han usado para definir el comportamiento duro-blando de aceptores y donadores.

#### b. Escalas.

En 1967, Yingst y McDaniel (46) muestran que el cociente de los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  de la ecuación de Edwards (1.1) sirve como medida de la dureza de los iones metálicos.

En la tabla VI se pueden apreciar los cocientes  $\alpha/\beta$  para varios iones metálicos, que obtuvieron estos investigadores.

En general estos resultados están de acuerdo con la clasificación de Pearson. Los ácidos duros tienen un valor pequeño para  $\alpha$  (sensitividad al carácter nucleofílico del ligante o polarizabilidad) y un valor grande para  $\beta$  (sensitividad a la basicidad del ligante hacia los protones).

TABLA 2.1  
Parámetro  $\alpha/\beta$

Hg <sup>2+</sup>	187	Cd <sup>2+</sup>	12.5	Zn <sup>2+</sup>	5.4	Al <sup>3+</sup>	0.6
Cu <sup>+</sup>	28.4	Cu <sup>2+</sup>	9.7	Ga <sup>3+</sup>	5.0	H <sup>+</sup>	0.0
Ag <sup>+</sup>	16.5	Mn <sup>2+</sup>	8.7	Ba <sup>2+</sup>	4.4		
Pb <sup>2+</sup>	16.1	In <sup>3+</sup>	6.9	Fe <sup>3+</sup>	3.7		
Sr <sup>2+</sup>	13.0	Mg <sup>2+</sup>	5.8	La <sup>2+</sup>	3.5		

En esta escala, además del número limitado de las especies que considera, y de no tener valores para las bases, el cociente  $\alpha/\beta$  no nos sirve para explicar la dureza-blandura, en términos de propiedades estructurales de las especies.

En el mismo 1967, Misono et al (47), proponen una ecuación para representar la acidez de los iones metálicos como ácidos de Lewis.

La ecuación es ésta:  $pK_{dis} = \alpha X + \beta Y + \gamma \dots (2.1)$  --

donde  $pK_{dis}$  se refiere a la constante de disociación del aducto formado.

X es un parámetro relacionado con la electronegatividad iónica del catión mediante la siguiente relación:  $X = \frac{X_i^2}{10}$

en que  $X_i$  representa la electronegatividad iónica y se calcula -- según  $X_i = X_m^o - (\sum I_n)^{1/2}$ . En este caso,  $X_m^o$  es la electronegatividad del átomo metálico neutro e  $I_n$  representa el enésimo -- potencial de ionización  $(M^{(n-1)+} \longrightarrow M^{n+})$ .

El parámetro Y se calcula mediante  $Y = 10 (I_n/I_{n-1})(r_i/\sqrt{n})$  donde  $r_i$  es el radio iónico del catión y n es su carga formal. Este parámetro Y, se puede considerar que expresa la tendencia del ión metálico para formar un enlace  $\pi$  dativo.

Los valores de  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  fueron determinados por el método de mínimos cuadrados para cada ligante, usando la ecuación (2.1), los valores observados de  $pK_{dis}$ , y los valores calculados para X e Y.

De este modo, tenemos dos parámetros X e Y, para cada -- catión; y tres parámetros para cada ligante.

TABLA 2.2. ESCALA DE DUREZA-BLANDURA, SEGUN MISONO et al. VALORES Y y B PARA CATIONES Y ANIONES.

Cationes (parámetro Y).

<u>Acidos Duros</u>	2.8	Li <sup>+</sup> (0.36), Na <sup>+</sup> (0.93), K <sup>+</sup> (0.92) Mg <sup>2+</sup> (0.87) Ca <sup>2+</sup> (1.62), Mn <sup>2+</sup> (3.03), Al <sup>3+</sup> (0.7) In <sup>3+</sup> (2.24), Fe <sup>3+</sup> (2.37), Co <sup>2+</sup> (2.56) Sr <sup>2+</sup> (2.08), Cr <sup>3+</sup> (2.7)
<u>Intermedios</u>	2.8	Fe <sup>2+</sup> (3.09), Co <sup>2+</sup> (2.96), Ni <sup>2+</sup> (2.82), <u>Zn<sup>2+</sup> (2.34)</u>
	a	
	3.2	Pb <sup>2+</sup> (3.58), Sn <sup>2+</sup> (3.17), Cu <sup>2+</sup> (2.89)
<u>Acidos Blandos</u>	3.2	Cu <sup>+</sup> (3.45), Ag <sup>+</sup> (3.99), Au <sup>+</sup> (5.95), Tl <sup>+</sup> (3.78) Hg <sup>2+</sup> (4.25), Pt <sup>2+</sup> (4.82), <u>Cd<sup>2+</sup> (3.04)</u> Pd <sup>2+</sup> (4.27), Tl <sup>3+</sup> (3.23), Au <sup>3+</sup> (3.9) <u>Cs<sup>+</sup> (2.73)</u>

Aniones (parámetro B).

Ox <sup>-</sup>	0.12
Ac <sup>-</sup>	0.16
Acac <sup>-</sup>	0.19
OH <sup>-</sup>	0.40
NH <sub>3</sub>	1.08
Cl <sup>-</sup>	2.49
Br <sup>-</sup>	5.58
I <sup>-</sup>	7.17
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	12.4

X y  $\alpha$  se relacionan con la dureza del catión y del ligante respectivamente. Mientras que Y y  $\beta$  corresponden ambos -- a la blandura del ión metálico y del ligante.  $\gamma$  es una constante específica de cada ligante.

Una objeción inmediata a este trabajo es el hecho de que proporciona distintas escalas para dureza y blandura, siendo que ambas deben pertenecer a una misma. Al respecto, Pearson afirma que "dos números independientes, uno para la dureza y otro para la blandura, son lógicamente absurdos". (58).

En realidad, los parámetros Y y  $\beta$  son los que mejor -- reflejan el comportamiento duro-blando. Una lista de estos valores se muestra en la Tabla 2.2.

Pearson y Mawby (48), en ese mismo año, han calculado -- las energías de enlace coordinado (Coordinate Bond Energies, CBE), para un gran número de haluros metálicos, esto es, -- el  $\Delta H$  para las reacciones en fase gaseosa: -----  

$$M^{n+} (g) + nL^{-}(g) \longrightarrow ML_n (g).$$
 Reacciones de este tipo no ocurren en la naturaleza, pero los  $\Delta H$  se pueden calcular -- mediante una combinación de varias cantidades termodinámicas. -- Los valores más negativos de  $\Delta H$  se obtienen en la formación -- de los complejos con el ligante más duro, el  $F^{-}$ , mientras que -- los complejos con el ligante más blando, el  $I^{-}$ , están acompaña--



dos generalmente por el  $\Delta H$  menos negativo.

La tendencia es justo la contraria a la observada para -- las reacciones con solución acuosa. Esto es debido a que, en fase gaseosa, predomina la contribución electrostática al  $\Delta H$ . Puesto que, entre más blandos son el aceptor y el donador, existe una mayor contribución covalente al enlace; entonces para es te caso, el  $\Delta H$  es menos negativo. Consecuentemente, la dife<sup>re</sup>ncia relativa de CBE, entre los complejos de fluoruro y yoduro (CBE (F) — CEB (I) ) será menor, mientras más blando sea el -- aceptor.

Esto ha sido utilizado por Pearson y Mawby para formar -- un parámetro de blandura:

$$\sigma_p = \frac{\text{CBE (F}^-) \text{ — CBE (I}^-)}{\text{CBE (F}^-)}$$

Este parámetro refleja fielmente el grado de dureza-blan- dura; pero sólo si la comparación se restringe a aceptores con -- el mismo estado de oxidación. Este método tampoco contiene va- lores de dureza-blandura para los aniones. La Tabla 2.3 mues-- tra los valores numéricos.

TABLA 2.3. ESCALA DE DUREZA-BLANDURA DE PEARSON-MAWBY.

CATIONES M <sup>+</sup>		CATIONES M <sup>2+</sup>		CATIONES M <sup>3+</sup>		CATIONES M <sup>4+</sup>		CATIONES M <sup>5+</sup>	
Ga <sup>+</sup>	0.267	Ba <sup>2+</sup>	0.185	La <sup>3+</sup>	0.17	Zr <sup>4+</sup>	0.12	Nb <sup>5+</sup>	0.90
Li <sup>+</sup>	0.247	Ca <sup>2+</sup>	0.178	Y <sup>3+</sup>	0.146	Te <sup>4+</sup>	0.102		
K <sup>+</sup>	0.232	Sr <sup>2+</sup>	0.175	Sc <sup>3+</sup>	0.141	Ge <sup>4+</sup>	0.078		
Rb <sup>+</sup>	0.230	Be <sup>2+</sup>	0.172	Al <sup>3+</sup>	0.137	Sn <sup>4+</sup>	0.074		
Cs <sup>+</sup>	0.217	Sc <sup>2+</sup>	0.167	Tl <sup>3+</sup>	0.126	Pb <sup>4+</sup>	0.064		
Tl <sup>+</sup>	0.216	Ti <sup>2+</sup>	0.159	As <sup>3+</sup>	0.125				
In <sup>+</sup>	0.213	Mg <sup>2+</sup>	0.152	V <sup>3+</sup>	0.121				
Na <sup>+</sup>	0.211	Cr <sup>2+</sup>	0.143	Sb <sup>3+</sup>	0.120				
H <sup>+</sup>	0.15	Sn <sup>2+</sup>	0.142	Bi <sup>3+</sup>	0.113				
Cu <sup>+</sup>	0.112	V <sup>2+</sup>	0.140	Cr <sup>3+</sup>	0.107				
Ag <sup>+</sup>	0.074	Ge <sup>2+</sup>	0.138	Mn <sup>3+</sup>	0.101				
Au <sup>+</sup>	0.044	Pb <sup>2+</sup>	0.131	In <sup>3+</sup>	0.100				
		Co <sup>2+</sup>	0.127	Ga <sup>3+</sup>	0.099				
		Ni <sup>2+</sup>	0.127	Fe <sup>3+</sup>	0.098				
		Fe <sup>2+</sup>	0.126	Co <sup>3+</sup>	0.095				
		Mn <sup>2+</sup>	0.125	Ni <sup>3+</sup>	0.090				
		Zn <sup>2+</sup>	0.115						
		Cu <sup>2+</sup>	0.104						
		Cd <sup>2+</sup>	0.08						
		Hg <sup>2+</sup>	0.063						

Otro parámetro de dureza-blandura ha sido presentado por Klopman (21), en 1968, a partir de un tratamiento teórico — ya antes mencionado — basado en la teoría de perturbación polielec-trónica. Klopman destaca que entre más baja la energía del orbital de frontera vacío, respecto a la energía requerida para la - solvatación del aceptor, más duro es el aceptor. La diferencia (en eV) entre estas dos cantidades, puede ser por lo tanto, un -- parámetro adecuado de dureza-blandura. Para los donadores este parámetro se obtiene como la suma negativa de la energía del --- orbital de frontera del donador y de su energía de solvatación.

Los valores para la escala de Klopman aparecen en la Ta-- bla 2.4.

Poco después, en el mismo año, Ahrland (49) proporciona - un nuevo parámetro de dureza-blandura. Para hacerlo postula que entre más completamente sea recuperada la energía que se gasta - durante la formación de un catión en fase gaseosa (al introducir éste en un solvente duro, como el agua), más duro será el ca--- tión.

Es decir, que en los siguientes equilibrios:

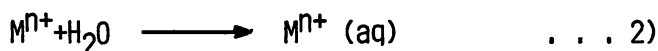
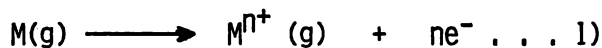


TABLA 2.4. ESCALA DE KLOPMAN.

CATIONES $E_n^\ddagger$ (eV)	ANIONES $E_n^\ddagger$ (eV)
Al <sup>+3</sup> 6.01	F <sup>-</sup> -12.18
La <sup>+3</sup> 4.51	H <sub>2</sub> O -(10.73)
Ti <sup>+4</sup> 4.35	OH <sup>-</sup> -10.45
Be <sup>+2</sup> 3.75	Cl <sup>-</sup> -9.94
Mg <sup>+2</sup> 2.42	Br <sup>-</sup> -9.22
Ca <sup>+2</sup> 2.33	CN <sup>-</sup> -8.78
Fe <sup>+3</sup> 2.22	SH <sup>-</sup> -8.59
Sr <sup>+2</sup> 2.21	I <sup>-</sup> -8.31
Cr <sup>+3</sup> 2.06	H <sup>-</sup> - 7.37
Ba <sup>+2</sup> 1.89	
Ga <sup>+3</sup> 1.45	
Cr <sup>+2</sup> 0.91	
Fe <sup>+2</sup> 0.69	
Li <sup>+</sup> 0.49	
H <sup>+</sup> 0.42	
Ni <sup>+2</sup> 0.29	
Na <sup>+</sup> 0	
Cu <sup>+2</sup> -0.55	
Tl <sup>+</sup> -1.88	
Cd <sup>+2</sup> -2.04	
Cu <sup>+</sup> -2.30	
Ag <sup>+</sup> -2.82	

Hoja 1/2.

CATIONES $E_n^{\ddagger}$ (eV)	ANIONES $E_n^{\ddagger}$ (eV)
Tl <sup>+3</sup> -3.37	
Au <sup>+</sup> -4.35	
Hg <sup>2+</sup> -4.64	

si la energía liberada en 2) es cercana a la energía que se necesita proporcionar en 1), entonces se trata de un catión duro. - Por el contrario, si la energía gastada en 1) es bastante mayor que la liberada en 2), se trata de un ión blando.

Para la comparación entre iones de diferente carga, la diferencia se divide entre  $n$  para expresar la diferencia por carga interactuante, denotada por Ahrland, como  $\sigma_A$ . Claramente la diferencia total  $n\sigma_A$  es igual al  $\Delta H$  de la reacción --

$$M (G) \longrightarrow M^{n+} (aq) + ne^{-}$$

Ahrland también ha obtenido un parámetro similar para los donadores. En este caso, el cambio de entalpía de la reacción  $L(g) + ne^{-} \longrightarrow L^{n-} (aq)$  dividido entre  $n$  nos proporciona una medida de la dureza-blandura para el donador.

Ambos parámetros se muestran en la Tabla 2.5. Una dificultad práctica de esta escala es que no se conoce el  $\Delta H$  de hidratación para varios iones de interés; ni tampoco la afinidad electrónica, esta última, sólo para el caso de los donadores. - Es dudoso también que cationes muy grandes como  $Ba^{2+}$ ,  $La^{+3}$  e  $Y^{+3}$ , sean los que encabecen la lista, es decir, que sean iones más duros que  $Na^{+}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ , por ejemplo. Otra -- objeción sería que se ubica al protón,  $H^{+}$ , como intermedio.

TABLA 2.5. VALORES DE DUREZA — BLANDURA. AHRLAND.

ACIDOS	$\sigma_A = \frac{\sum I_n + \Delta H_{hid}}{n}$	BASES	$\sigma_B = \frac{-\epsilon \Delta + \Delta H_{hid}}{n}$
Li <sup>+</sup>	-0.01 (eV)	F <sup>-</sup>	-8.7 (eV)
Ba <sup>2+</sup>	0.5	OH <sup>-</sup>	-7.6
La <sup>3+</sup>	0.5	Cl <sup>-</sup>	-7.38
Sr <sup>2+</sup>	0.6	Br <sup>-</sup>	-6.84
Y <sup>3+</sup>	0.6	CN <sup>-</sup>	-6.13
Ca <sup>2+</sup>	0.9	SH <sup>-</sup>	-6.1
Na <sup>+</sup>	0.93	I <sup>-</sup>	-5.8
K <sup>+</sup>	1.00	H <sup>-</sup>	-4.13
Cs <sup>+</sup>	1.02		
Rb <sup>+</sup>	1.02		
Be <sup>2+</sup>	1.2		
Sc <sup>3+</sup>	1.2		
Mg <sup>2+</sup>	1.4		
Al <sup>3+</sup>	1.6		
Co <sup>2+</sup>	1.8		
Cr <sup>2+</sup>	2.0		
Ni <sup>2+</sup>	2.0		
Ce <sup>4+</sup>	2.0		
Fe <sup>2+</sup>	2.1		
H <sup>+</sup>	2.28		

Hoja 1/2

ACIDOS $\sigma_A = \frac{\sum I_n + \Delta H_{hid}}{n}$	BASES $\sigma_B = \frac{-\sum \Delta + \Delta H_{hid}}{n}$
Tl <sup>+</sup> 2.7	
Ga <sup>3+</sup> 2.9	
Cu <sup>2+</sup> 3.1	
Zn <sup>2+</sup> 3.1	
Fe <sup>3+</sup> 3.1	
In <sup>3+</sup> 3.3	
Cd <sup>2+</sup> 3.5	
Pb <sup>2+</sup> 4.1	
Ag <sup>+</sup> 4.2	
Tl <sup>3+</sup> 4.3	
Hg <sup>2+</sup> 4.6	



En 1970, Misono y Saito (50), publican un nuevo artículo, en el que intentan mejorar los valores de la ecuación propuesta anteriormente.

En su anterior trabajo, las constantes de disociación de los complejos duro-duro, estaban principalmente determinados por  $\alpha X$  y existía una adecuada correlación entre X y el log K. Sin embargo, la correlación entre Y y log K de los complejos blando-blando fué menos satisfactoria.

Por lo tanto, en este trabajo, se proponen nuevos valores para Y, a fin de mejorar la correlación de la ecuación con las constantes de disociación.

La evaluación de Y se realizó de la siguiente manera: a partir de la ecuación original se calcularon los valores de Y que dieran las constantes de disociación adecuadas. Con este nuevo parámetro que llamaremos Y' se recalcularon los otros parámetros, que ahora serán  $\alpha'$ ,  $\beta'$  y  $\gamma'$ . Con estos nuevos valores, se consideró que se podían obtener tentativamente valores mejorados para Y', a partir de las pendientes en las gráficas:  $\log K - \alpha'X - \gamma'$  vs.  $\beta'$ . Fig (1).

Después de repetir el procedimiento anterior, Misono y Saito obtienen los valores más razonables de Y' para cada catión.

Los valores finales de  $Y'$  se muestran en la Tabla 2.6.

Es indudable que estos valores son mejores para la predicción de constantes de disociación; sin embargo, en lo personal, creemos que este nuevo parámetro  $Y'$  no representa tan adecuadamente la "dureza-blandura", como el propuesto en 1967 (ver Tabla 2.2).

Si seguimos el argumento de Pearson, de que existen al menos dos efectos a considerar en la formación de un complejo: la fuerza intrínseca ( $S$ ) y la dureza-blandura ( $G$ ), podemos pensar que mientras  $Y$ , el parámetro original propuesto por Misono et al. estaba probablemente más relacionado con la  $G$  de Pearson, el nuevo parámetro  $Y'$ , contenga en sí mismo ambos efectos ( $S$  y  $G$ ).

Consecuentemente el parámetro  $X$  más que estar relacionado con la dureza de los cationes lo estaría con la fuerza intrínseca ( $S$ ). Sería interesante, realizar el proceso contrario al que desarrollaron Misono-Saito, en este trabajo; es decir, mantener los valores originales de  $Y$  y calcular los de  $X$ , para obtener unas  $X'$  que corrijan los valores calculados de las constantes de disociación que afecten los valores de dureza-blandura representados por  $Y$ .

TABLA 2.6. MISONO — SAITO. PARAMETRO  $\gamma'$  y  $\beta'$ .

ACIDOS ( $\gamma'$ )		BASES ( $\beta'$ ).	
Na <sup>+</sup>	0	OH <sup>-</sup>	0.59
Mg <sup>2+</sup>	0	Py	0.60
Ca <sup>2+</sup>	0	NH <sub>3</sub>	0.9
Fe <sup>2+</sup>	0.3	Br <sup>-</sup>	1.4
Zn <sup>2+</sup>	0.7	I <sup>-</sup>	2.08
Tl <sup>+</sup>	1.3	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	4.4
Fe <sup>3+</sup>	1.4		
Ni <sup>2+</sup>	1.7		
In <sup>3+</sup>	1.8		
Ca <sup>2+</sup>	1.9		
Cd <sup>2+</sup>	2.0		
Cu <sup>+</sup>	2.3		
Ag <sup>+</sup>	3.8		
Hg <sup>2+</sup>	7.3		

En la ecuación propuesta por Drago y Wayland (1965), que ya examinamos previamente, Pearson ha aclarado que son los parámetros  $C_a$  y  $C_b$  los que se refieren a la dureza-blandura del ácido y la base correspondientes; mientras que los parámetros  $E_a$  y  $E_b$  están relacionados con la fuerza intrínseca..

Desde 1965 hasta 1974, Drago siguió trabajando hasta completar la lista posible de los parámetros E y C. En la tabla -- 2.7 reproducimos los últimos valores, publicados en 1974.

La objeciones a esta escala, son las mismas que el propio Drago ha esgrimido. Es decir, que los parámetros E y C son --- fundamentalmente distintos de los parámetros S y  $\sigma$  de Pear-- son. La ecuación de Drago sirve para reproducir energías de en-- lace, y por lo tanto, abarca todas las interacciones participan-- tes, incluidas en sus dos parámetros, que representan las contri-- buciones iónica y covalente a dicho enlace. El Principio de - Pearson se refiere exclusivamente a las propiedades del paráme-- tro  $\sigma$ . El parámetro S, es una cantidad hipotética de la --- cual no se conocen valores numéricos y que probablemente no sea factible asignarle una existencia real.

TABLA 2.7. PARAMETROS E y C PARA UNA VARIEDAD DE ACIDOS Y - BASES MOLECULARES.

ACIDO	$C_A$	$E_A$
Iodo	1.00*	1.00*
Cloruro de Iodo	0.83	5.1
Tiofenol	0.198	0.987
Fenol	0.442	4.33
Terbutil alcohol	0.3	2.04
Trifluoro etanol	0.451	3.88
Pirrol	0.295	2.54
Acido Isociánico	0.258	3.22
Trifluoruro de Boro	1.62	9.88
Trimetil Boro	1.7	6.14
Trimetil aluminio	1.43	16.9
Dióxido de azufre	0.808	0.92
Pentacloruro de Antimonio	5.13	7.38
Cloroformo	1.09	4.94
BASE	$C_B$	$E_B$
Pirídina	6.4	1.17
Amoníaco	3.46	1.36
Aceto nitrilo	1.34	0.886
		Hoja 1/2

BASE	$C_B$	$E_B$
p-Dioxano	2.38	1.09
Tetrahidrofurano	4.27	0.978
Cloroacetnitrilo	0.53	0.94
Etil Acetato	1.74	0.975
Acetona	2.33	0.987
Isopropil éter	3.19	1.11
Benceno	0.681	0.525
p-Xileno	1.78	0.416
peperidina	9.32	1.01

Más tarde, en 1975, reconociendo la falla de su ecuación para sistemas de interacción muy fuerte (ácidos y bases iónicos) - Marks y Drago (51, 52), han propuesto una ecuación empírica alternativa para estos casos:

$$-AH_{AB} = (D_A - D_B)^2 + (O_A O_B)$$

La interpretación de los valores D y O en términos de las contribuciones iónica y covalente al enlace no es tan directa como en el caso de la ecuación E-V. Sin embargo, Marks y Drago han sugerido que el término  $O_A O_B$  es una medida apropiada del grado de covalencia involucrada. Siendo así, tomaremos los valores del parámetro O, como medida de la dureza-blandura.

En la Tabla 2.8 presentamos los valores correspondientes a dichos parámetros.

Esta nueva escala, es necesario considerarla con las reservas del caso. Con mayor razón que en la ecuación E-C, es necesario aclarar que la asociación del parámetro O con la dureza-blandura puede resultar equivocada.

Singh et al (53), en 1980, han reportado valores de dureza-blandura para una gran cantidad de ácidos y bases neutros, -- utilizando el método desarrollado por Klopman.

TABLA 2.8. PARAMETROS  $D_A$  y  $O_A$  PARA ACIDOS Y BASES IONICOS.

ACIDO	$D_A$	$O_A$	ACIDO	$D_A$	$O_A$
H <sup>+</sup>	311.6	81.95	Mg <sup>2+</sup>	253.7	17.75
Li <sup>+</sup>	132.6	9.14	Ca <sup>2+</sup>	213.2	12.45
Na <sup>+</sup>	112.6	5.86	Sr <sup>2+</sup>	199.9	9.13
K <sup>+</sup>	100.0*	3.46	Ba <sup>2+</sup>	190.6	7.50
Rb <sup>+</sup>	95.6	2.65	Sc <sup>2+</sup>	234.6	16.85
Cs <sup>+</sup>	90.7	2.9	Ti <sup>2+</sup>	253.8	17.34
Cu <sup>+</sup>	160.1	27.65	Zr <sup>2+</sup>	252.2	74.68
Ag <sup>+</sup>	158.0	18.87	V <sup>2+</sup>	262.8	17.53
Al <sup>+</sup>	155.1	17.54	Cr <sup>2+</sup>	257.4	21.41
In <sup>+</sup>	132.6	8.68	Mn <sup>2+</sup>	255.7	17.11
Tl <sup>+</sup>	129.3	5.74	Fe <sup>2+</sup>	270.8	22.49
CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	204.8	50.00*	Co <sup>2+</sup>	273.1	20.47
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	173.4	40.01	Ni <sup>2+</sup>	283.0	19.73
nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	164.0	41.33	Cu <sup>2+</sup>	293.0	21.63
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	196.1	55.44	Zn <sup>2+</sup>	281.4	22.44
NO <sup>+</sup>	140.0	35.41	Cd <sup>2+</sup>	260.4	17.34
Cl <sup>+</sup>	251.8	52.73	Hg <sup>2+</sup>	294.5	6.87
Br <sup>+</sup>	224.5	38.48	Si <sup>2+</sup>	295.9	24.03
I <sup>+</sup>	196.5	25.73	Ge <sup>2+</sup>	270.3	20.65
Be <sup>2+</sup>	329.6	25.84	Sn <sup>2+</sup>	241.8	18.97
			Pb <sup>2+</sup>	232.5	10.58

Hoja 1/2



BASE	D <sub>B</sub>	O <sub>B</sub>	BASE	D <sub>B</sub>	O <sub>B</sub>
F <sup>-</sup>	-42.6	94.47	OH <sup>-</sup>	-48.1	211.44
Cl <sup>-</sup>	-16.0*	63.57	CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-58.6	152.65
Br <sup>-</sup>	-10.5	54.5*	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup>	-54.6	159.35
I <sup>-</sup>	-3.6	47.06	CN <sup>-</sup>	-30.1	136.48
O <sup>2-</sup>	-176.4	100.33	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-75.9	97.76
S <sup>2-</sup>	-135.0	62.06	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup>	-39.9	150.92
Se <sup>2-</sup>	-122.9	9.77	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-33.8	0.07
Fe <sup>2-</sup>	-100.4	21.51	H <sup>-</sup>	-29.8	145.22
* Fijados inicialmente como estándares.					
					Hoja 2/2

TABLA 2.9. ALGUNOS VALORES DE DUREZA — BLANDURA PARA ESPECIES MOLECULARES.  
ESCALA DE SINGH, ET AL.

ACIDOS DE LEWIS NEUTROS ( $E_m^{\neq}$ )					
MnF <sub>2</sub>	-8.64	(eV)	ZnF <sub>2</sub>	-10.5	(eV)
MnBr <sub>2</sub>	-7.22		ZnBr <sub>2</sub>	-8.7	
Mn(NCS) <sub>2</sub>	-7.22		Zn(NCS) <sub>2</sub>	-8.79	
FeF <sub>2</sub>	-6.81		CdF <sub>2</sub>	-11.16	
FeBr <sub>2</sub>	-5.96		CdBr <sub>2</sub>	-9.26	
Fe(NCS) <sub>2</sub>	-5.94		Cd(NCS) <sub>2</sub>	-9.5	
CoF <sub>2</sub>	-7.6		HgF <sub>2</sub>	-11.34	
CoBr <sub>2</sub>	-6.51		HgBr <sub>2</sub>	-10.22	
Co(NCS) <sub>2</sub>	-6.58		Hg(SCN) <sub>2</sub>	-10.8	
NiF <sub>2</sub>	-9.76		SnCl <sub>4</sub>	-39.06	
NiBr <sub>2</sub>	-8.42		SnBr <sub>4</sub>	-37.33	
Ni(NCS) <sub>2</sub>	-8.43		SnI <sub>4</sub>	-35.29	
CuF <sub>2</sub>	-12.72		PhSnCl <sub>3</sub>	-17.92	
CuBr <sub>2</sub>	-11.19		Ph <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	-7.73	
Cu(NCS) <sub>2</sub>	-11.27		Ph <sub>3</sub> SnCl	-3.88	
BASES DE LEWIS NEUTRAS ( $E_m^{\neq}$ )					
NH <sub>3</sub>	-11.12		CH <sub>3</sub> NHCSeHNCH <sub>3</sub>	-7.45	
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	-11.24		Se		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	-11.25		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCSen(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-7.46	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	-11.10				
			Hoja	1/2	

HCOCH	-10.4	$C_5H_4FN$	-10.41
O $CH_3CONH_2$	-10.57	ani $C_5H_4ClN$	-10.52
HCONHCH <sub>3</sub>	-10.47	llo N $C_5H_4BrN$	-10.59
		$C_5H_4IN$	-10.69
HCSNH <sub>2</sub>	-7.6		
S HCSNHCH <sub>3</sub>	-7.64	P $PH_3$	
HCSN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-7.66	$(CH_3)_3P$	
		As $AsH_3$	
		$(CH_3)_3As$	

TABLA 2.10. OTROS VALORES DE DUREZA — BLANDURA PROPUESTOS POR SINGH ET AL.

METALES NEUTROS M <sup>o</sup> (En <sup>+</sup> )		
Co	-0.22	
Ni	-0.28	
Zn	-1.29	
Cd	-2.27	
Hg	-4.86	
DERIVADOS DEL ISOTIAZOL (Em <sup>+</sup> )		
	EXTREMO S	EXTREMO N
Isotiazol	-8.32	-11.41
4-Metil isotiazol	-8.37	-11.45
4-Nitro isotiazol	-7.31	-11.28
4-Bencil isotiazol	-8.31	-11.52
2,4-Dimetil isotiazol	-8.36	-11.81
2-Animo benzotiazol	-8.47	-11.26

La Tabla 2.9 muestra los valores a que hacemos referencia.

En un artículo subsiguiente (54), estos mismos investigadores calcularon valores de dureza-blandura para algunos metales en estado de oxidación cero y para algunos ligantes, derivados del isotiazol. Los nuevos valores se muestran en la Tabla -- 2.10.

c. Propiedades.

Hemos visto, en las secciones precedentes, que no existe ninguna propiedad, que por sí sola explique el comportamiento -- duro-blando. Incluso nos podemos percatar, que las propieda-- des usadas para definir la dureza-blandura varían de investiga-- dor a investigador. Con el fin de tener una visión global de las propiedades que se han usado para caracterizar a las espe--- cies como duras o blandas, se reproduce en la Tabla 2.11, una - lista recopilada por W. B. Jensen en su libro sobre ácidos y bases (59).

Al comienzo de este capítulo se han enunciado una serie - de preguntas, relativas a la validez del Principio HSAB. Qui-- siera posponer la discusión de este asunto, hasta el capítulo fi - nal de esta Tesis, a la luz de los resultados obtenidos.

TABLA 2.11. PROPIEDADES UTILIZADAS PARA CARACTERIZAR LAS ESPECIES COMO DURAS O BLANDAS.

BLANDURA	
BASES	ACIDOS
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alta Polarizabilidad.</li> <li>- Bajo pka.</li> <li>- Bajo E° Red.</li> <li>- Bajo Potencial de Ionización.</li> <li>- Baja densidad de carga negativa en el sitio donador.</li> <li>- Poseen generalmente orbitales de baja energía, vacíos, disponibles para retrocoordinación II.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bajo Estado de Oxidación.</li> <li>- Alto E° Red.</li> <li>- Baja densidad de carga positiva en el sitio aceptor.</li> <li>- Poseen generalmente un gran número de electrones "d".</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Gran tamaño.</li> <li>- Pequeña diferencia de electronegatividad entre los átomos aceptor y donador.</li> </ul>	
DUREZA	
BASES	ACIDOS
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Baja Polarizabilidad.</li> <li>- Alto pka.</li> <li>- Alto E° Red.</li> <li>- Alto Potencial de Ionización.</li> <li>- Alta densidad de carga negativa en el sitio donador.</li> <li>- Ausencia de orbitales de baja energía, vacíos, disponibles para retrocoordinación II.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alto Estado de Oxidación.</li> <li>- Bajo E° Red.</li> <li>- Alta densidad de carga positiva en el sitio aceptor.</li> <li>- Pocos o ningún electrón "d".</li> </ul>

Hoja 1/2

- 
- Tamaño pequeño.
  - Gran diferencia de electro<sub>negatividad</sub> entre los átomos aceptor y donador.
-

### III. PROPOSICION DE UNA NUEVA ESCALA DE DUREZA—BLANDURA.

En esta sección se propone una nueva escala de dureza—blandura para especies iónicas, que considera las propiedades - enumeradas en la Tabla 2.11. Los nuevos valores se obtienen de calcular cuál es la contribución relativa de cada propiedad, para la definición de la dureza—blandura, mediante un método - estadístico.

Para ello se realizaron dos estudios:

1. Análisis de la correlación lineal entre las diferentes propiedades y la clasificación de Pearson, que nos da el -- grado de correlación para cada propiedad por separado, con la - dureza—blandura.

2. Análisis de la correlación lineal múltiple de todas las propiedades respecto a la clasificación de Pearson, que nos proporciona la contribución de cada propiedad cuando actúan simultáneamente.

Ambos estudios se llevaron a cabo utilizando el paquete estadístico BASIS para la computadora BURROUGHS B 6700 del CSC de la UNAM.

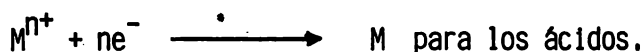


Las propiedades utilizadas se agruparon como sigue:

1. Estado de oxidación (E.O).
2. Potencial de reducción (P.R).
3. Potencial de Ionización (P.I).
4. Tamaño (TAM).
5. Electronegatividad (X).
6. Polarizabilidad (POL).
7. Número de electrones "d" (D).
8. pKa.

Se buscaron en la literatura los valores de estas propiedades para las especies iónicas presentadas en la clasificación de Pearson (Ver Tabla 1.2).

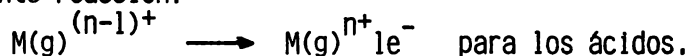
Los valores de potencial de reducción (P.R), se refieren a las reacciones:



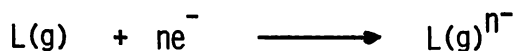
y



El Potencial de Ionización (PI) corresponde al enésimo potencial de ionización, es decir, a la energía involucrada en la siguiente reacción:



y a la afinidad electrónica (AE) de las bases:

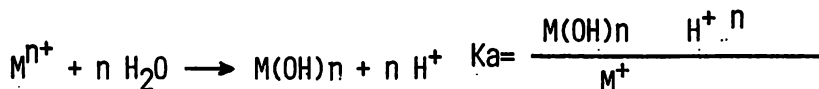


El Tamaño (TAM), se refiere al radio iónico reportado -- por Shanon. Cuando un catión presenta dos o más números de -- coordinación, el radio iónico que se tomó en cuenta es el correspondiente al número de coordinación 6, en todos los casos. Asimismo, para los cationes que presentan dos estados magnéticos, - se utilizaron los radios iónicos para el caso de bajo espín.

La Electronegatividad (X) para cada especie, se refiere - al valor de electronegatividad asignado por Pauling al elemento del cual proviene. No obstante, algunos valores están calculados para la propia especie iónica.

La Polarizabilidad (POL) se tomó como los valores de re-- fractividad molar, reportadas por Batsanov.

Finalmente los pKa de los cationes, se calcularon, considerando los siguientes equilibrios:



que están relacionados entre sí por

$$K_a = \beta K_w^n$$

donde  $K_a$  es la constante de acidez,  $\beta$  es una constante global - que incluye todos los equilibrios del metal con el ión hidróxido y  $K_w$  es la constante del producto iónico del agua.

Para las bases se usaron los valores reportados por G. -- Charlot en su escala general de acidez para valores extrapolados en agua como disolvente.

Además de las propiedades mencionadas por Jensen, en este trabajo se sugieren otras que también pueden ser útiles en la definición de dureza-blandura.

Estas propiedades son:

9. Carga Nuclear Efectiva ( $Z^*$ )
10. Electronegatividad Iónica ( $X_I$ ).
11. Suma de Potenciales de Ionización (SI).
12. Potencial Químico ( $Z/r^3$ )

La carga Nuclear Efectiva ( $Z^*$ ) se calculó mediante las - reglas de Slater.

La Electronegatividad Iónica ( $X_I$ ) se refiere a la electro negatividad de cada especie como ión. Los valores corresponden

a los reportados por Sanderson.

La Suma de Potenciales de Ionización (SI) toma en cuenta no solo el último potencial para llegar a la especie en cuestión sino que también los anteriores.

El Potencial Químico ( $Z/r^3$ ) es, como indica la fórmula, - el cociente carga-tamaño para cada especie.

a. Revisión de la Teoría de la Correlación.

Antes de hablar de los resultados obtenidos se creyó necesario hacer una breve revisión de la Teoría de la Correlación, - con el fin de precisar los términos estadísticos que se utilizarán en la exposición de los resultados.

Cuando se tienen dos (o más) variables que se encuentran relacionadas entre sí, frecuentemente se desea expresar esta relación mediante una ecuación matemática que ligue las variables.

Si se hace una gráfica con los valores de las variables - involucradas, se puede trazar una curva que se aproxime a los datos y entonces la ecuación de dicha curva, será la que nos sirva para representar la relación entre las dos variables.

Sin embargo, un conjunto de datos se puede aproximar por varias curvas. Entonces, es necesario decidir cuál de ellas es la que mejor se ajusta a dichos datos.

Una buena curva de ajuste será aquella en que los valores originales de la variable dependiente  $Y$ , difieran poco de los valores  $Y'$  predichos por la ecuación que describe la curva.

Esta diferencia llamada residuo o error de predicción se puede representar por la expresión:  $\text{Residuos} = Y - Y'$

Se requiere que la suma de los residuos sea mínima para la mejor curva de ajuste. Dado que los residuos pueden ser tanto negativos como positivos, y por lo mismo al ser sumados neutralizarse unos a otros, un mejor criterio es considerar la suma de los cuadrados de los residuos:

$$SS_{\text{res}} = \sum (Y - Y')^2$$

ya que de este modo sólo se suman términos positivos. La curva que cumpla con que esta suma sea mínima, será por tanto, la mejor curva de ajuste. Este método se conoce como Ajuste por Mínimos Cuadrados.

Dependiendo del tipo de relación que exista entre las variables, la mejor curva de ajuste será descrita por una recta, una polinomial, una exponencial, etc.

En este trabajo, únicamente se ha considerado el caso de una relación lineal. La curva correspondiente es una recta cuya ecuación es de la siguiente forma:

$$Y = A_0 + A_1 X$$

cuando se trata, exclusivamente, de la relación entre dos variables.

Si bien este método nos permite elegir la mejor curva de ajuste de entre todas las posibles, una vez elegida nada nos dice acerca de lo bien que describe la relación entre las variables. Por ejemplo, para los datos de la figura 3.1, la recta representada describe mucho mejor la relación entre X e Y que la figura 3.2 lo hace para los suyos, debido al hecho de que hay menos dispersión alrededor de la recta de la figura 3.1.

Es necesario pues, determinar de una manera cuantitativa, en qué medida una ecuación describe adecuadamente la relación entre las variables.

Dado que a menor dispersión de los datos, existe una mejor correlación entre las variables, según hemos visto en el ejemplo anterior, utilicemos una medida de dispersión, la suma de cuadrados en Y,  $SS_y = \sum (Y - \bar{Y})^2$ , para establecer una medida cuantitativa de la correlación.

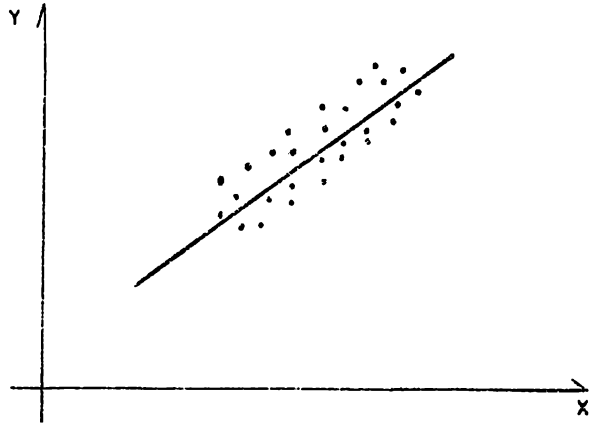


Fig. 3.1

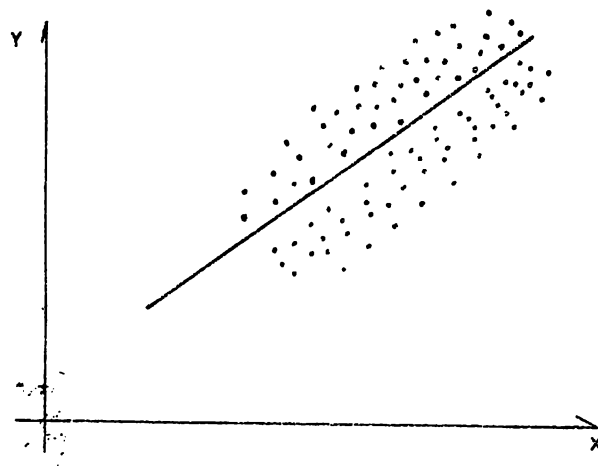


Fig. 3.2

Podemos relacionar  $SS_y$ , con nuestra curva de regresión mediante:

$$\sum (Y - \bar{Y})^2 = \sum (Y' - \bar{Y})^2 + \sum (Y - Y')^2$$

Es decir, que la variación total en  $Y$ , se puede tomar como la suma de la variación de los valores  $Y'$  de la ecuación de regresión respecto a la media  $Y$ , más la variación de los valores reales  $Y$  respecto a sus correspondientes valores teóricos  $Y'$  -- (ver fig. 3-3).

La variación total se describe por dos componentes: uno, -- que es la variación explicada por la regresión que llamaremos --  $SS_{reg}$ ; y otro, que es la suma de los cuadrados de los residuos, --  $SS_{res}$ , o sea el error de la predicción.

$$\text{Se tiene entonces: } SS_y = SS_{reg} + SS_{res}$$

De este modo, entre más cerca estén los puntos reales de la curva de regresión,  $SS_{res} = \sum (Y - Y')^2$  será menor, y por tanto, la variación total  $SS_y$ , estará explicada principalmente -- por  $SS_{reg}$ . En cambio, si los puntos reales se encuentran muy -- alejados de la curva de regresión,  $SS_{res}$  será el término más -- importante en la descripción de la variación total,  $SS_y$ .

Habiendo partido la suma total de cuadrados de  $Y$  en esta forma, podemos obtener una medida natural, de en qué grado la -- curva de regresión describe correctamente la relación entre las



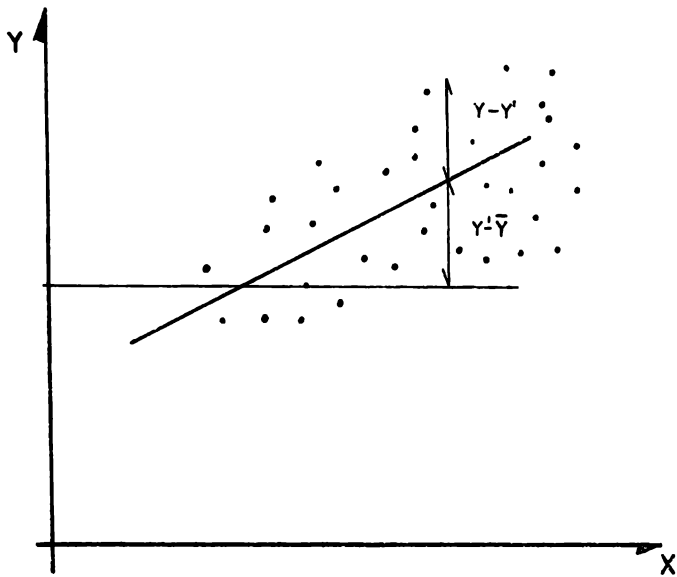


Fig. 3.3

variables X e Y. Esta medida es el cociente de la variación explicada por la regresión, SSreg, entre la variación total en Y, SSy.

Este cociente se llama coeficiente de determinación y se escribe:

$$r^2 = \frac{SSreg}{SSy} = \frac{SSy - SSres}{SSy} = \frac{\sum(Y' - \bar{Y})^2}{\sum(Y - Y')^2}$$

Si  $r^2 = 1$ , nuestra curva de regresión describe el 100% de la variación de Y, puesto que la variación total en Y es la misma que la variación de los valores Y' de la regresión:

$$\sum(Y' - \bar{Y})^2 = \sum(Y - \bar{Y})^2$$

Claramente, el error en la predicción, SSres, es igual a cero:  $\sum(Y - Y')^2 = 0$ , y los valores Y' coinciden con los valores reales Y. Todos los puntos Y caen sobre la curva de regresión.

En cambio si  $r^2 = 0$ , quiere decir, que ninguna porción de la variación total es explicada por la curva de regresión. El error, SSres, que se comete con el uso de nuestra curva de regresión es del mismo orden que la variación de Y respecto a su media:

$$\sum(Y - Y')^2 = \sum(Y - \bar{Y})^2$$

El coeficiente de determinación,  $r^2$ , nos da la proporción en que la curva de regresión nos explica la variación de Y. -- Por ejemplo, si obtenemos un  $r^2 = 0.6$ , quiere decir que nuestra curva explica un 60% de la variación total de Y dado que -----  $SS_{reg} = 0.6 SS_y$ . El 40% restante, corresponde al error en la predicción,  $SS_{res}$ .

La cantidad r se llama coeficiente de correlación y está dada por:

$$r = \pm \sqrt{\frac{SS_{reg}}{SS_y}}$$

y varía entre -1 y +1.

Si la relación entre las variables es directa, se trata de una correlación lineal positiva y el signo de r es +. Por el contrario, si la relación es indirecta (una variable aumenta mientras la otra disminuye), se trata de una correlación lineal negativa y el signo de r es -.

Nótese que r es una cantidad sin dimensiones, es decir, no depende de las unidades empleadas.

La definición del coeficiente de correlación es completamente general y puede utilizarse para relaciones no lineales, -- tanto como para lineales. Las únicas diferencias son que Y' -

se calcula en aquel caso, a partir de una ecuación de regresión - no lineal en lugar de una ecuación lineal y los signos  $\pm$  se omiten.

El coeficiente de correlación sirve para dos propósitos.- Además de su papel como indicador de la "bondad del ajuste" de la curva de regresión, es una medida del grado de correlación -- entre las dos variables.

Debe insistirse en que el valor de  $r$  calculado mide en cualquier caso el grado de relación, relativa al tipo de ecuación que realmente se supone. Así, si se supone una ecuación lineal y da un valor de  $r$  próximo a cero, significa que no hay casi correlación lineal entre las variables. Sin embargo, ello no significa que no hay correlación alguna, puesto que puede haber una alta correlación no lineal entre ellas. En otras palabras, el coeficiente de correlación mide la bondad de ajuste de la ecuación supuesta a los datos.

Ha de señalarse también que un coeficiente de correlación alto (es decir, cerca de uno ó menos uno) no indica necesariamente una dependencia directa de las variables. Así puede haber una correlación alta entre el número de libros publicados cada año y el número de partidos de fútbol jugados cada año. Tales ejemplos pueden conducir a correlaciones absurdas o falsas.

Si se supone una relación lineal entre dos variables se puede escribir:

$$r = \frac{\sum xy}{\sqrt{(\sum x)^2 (\sum y)^2}}$$

donde  $x = X - \bar{X}$  e  $y = Y - \bar{Y}$ . Esta fórmula que automáticamente da el signo adecuado de  $r$  se llama fórmula producto-momento y muestra claramente la simetría entre  $X$  e  $Y$ . Debido a esta simetría  $r$  es el mismo, tanto si es  $X$  como  $Y$  considerada como variable independiente.

Si se consideran las siguientes fórmulas:

$$S_{xy} = \frac{\sum xy}{N} \quad \text{para la covarianza de } X \text{ e } Y,$$

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum x^2}{N}} \quad \text{para la desviación standard de } X,$$

$$\text{y } S_y = \sqrt{\frac{\sum y^2}{N}} \quad \text{para la desviación standard de } Y,$$

podemos reescribir la fórmula productos-momento, como:

$$r = \frac{S_{xy}}{S_x S_y}$$

Se puede ver que  $r$  no es solamente independiente de la --  
elección de las unidades de  $X$  e  $Y$ , sino también de la elección --  
del origen.

La ecuación de la recta de regresión  $Y = a_0 + a_1X$  --  
de  $Y$  sobre  $X$  puede escribirse:  $Y - \bar{Y} = \frac{rS_y}{S_x} (X - \bar{X}) \dots 3.1$  --  
donde la relación entre el coeficiente de correlación  $r$  y el ---  
coeficiente de regresión  $a_1$  se puede ver que es:

$$a_1 = \frac{rS_y}{S_x}$$

Análogamente, la recta de regresión de  $X$  sobre  $Y$ , -----  
 $X = b_0 + b_1Y$ , puede escribirse:  $X - \bar{X} = \frac{rS_x}{S_y} (Y - \bar{Y}) \dots 3.2$  --

Las pendientes de las rectas (3.1) y (3.2) son iguales si, y so-  
lamente si,  $r = \pm 1$ . En tal caso, las dos rectas son idénticas --  
y entre las variables  $X$  e  $Y$  hay una correlación lineal perfecta.  
Si  $r = 0$ , las rectas forman ángulo recto y no hay correlación li-  
neal entre  $X$  e  $Y$ . Así pues, el coeficiente de correlación li-  
neal mide la divergencia de las dos rectas de regresión.

Nótese que si las ecuaciones (3.1) y (3.2) se escriben --  
 $Y = a_0 + a_1X$  y  $X = b_0 + b_1Y$ , respectivamente, entonces --  
 $a_1 b_1 = r^2$ .

Los principios básicos del análisis de regresión y de la teoría de correlación para el caso de una variable independiente, se pueden extender a situaciones de dos o más variables independientes. La forma general de la ecuación de regresión es:

$$Y' = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + \dots + a_nX_n \dots(3.3)$$

Donde  $Y'$  representa el valor estimado para  $Y$ ,  $a_0$  es el intercepto de  $Y$ , y  $a_1$  son los coeficientes de regresión. Estos coeficientes se eligen según el método de mínimos cuadrados, del mismo modo que en la regresión simple.

La ecuación (3.3) representa un hiperplano en  $n$  dimensiones, que no tiene interpretación gráfica.

Los coeficientes de regresión  $a_1$ , tal cuales, no sirven para comparar el efecto relativo sobre la variable dependiente, de cada variable independiente. Para esto se deben utilizar los coeficientes estandarizados de regresión o coeficientes beta que se relacionan con los coeficientes de regresión  $a_1$ , mediante  $a_1 = \beta_1 \left( \frac{S_Y}{S_{X_1}} \right)$  donde  $S_Y$  y  $S_{X_1}$  son las desviaciones standard de las variables  $Y$  y  $X_1$  respectivamente.

Mientras que los coeficientes beta no nos permiten evaluar los valores  $Y'$  en las unidades de los valores originales, -

en cambio, son muy convenientes en muchos otros casos. Trabajando con los coeficientes se puede simplificar la ecuación lineal de regresión, desde que la constante  $a_0$  (intercepto de Y) es siempre igual a cero y puede ser omitida. Además cuando hay dos o más variables independientes medidas en diferentes unidades, los coeficientes beta pueden proporcionarnos la forma de comparar la influencia relativa de cada variable independiente, sobre la variable dependiente.

Igual que en la correlación simple, la variación total en Y se puede partir en dos componentes independientes, uno que es explicado por la regresión y otro que no lo es:

$$SSy = SSreg + SSres$$

$$\sum (Y - \bar{Y})^2 = \sum (Y' - \bar{Y})^2 + \sum (Y - Y')^2$$

Asimismo, la bondad del ajuste de la ecuación de regresión puede evaluarse mediante el cuadrado del coeficiente de correlación múltiple:

$$R^2 = \frac{SSy - SSres}{SSy} = \frac{SSreg}{SSy} \quad (\text{Coef. de determinación}).$$

Es decir, que la medida de correlación es el cociente de la variación explicada por la influencia lineal combinada de las variables independientes, entre la variación total de Y.



La similitud entre el coeficiente de correlación simple y el coeficiente de correlación múltiple puede ser vista también en que el múltiple R, es un simple r entre Y e Y', porque Y' puede considerarse como una sola variable independiente construida a partir de la ecuación de regresión.

También aquí,  $R^2$  nos da la proporción en que la ecuación de regresión nos explica la variación total de Y.

Por ejemplo, si para la ecuación :

$$Y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 \dots (3.4)$$

obtenemos un  $R^2 = 0.7$ , quiere decir que 70% de la variación en Y es explicada por  $X_1$  y  $X_2$  operando simultáneamente.

Para la ecuación (3.4),  $R^2$  está relacionada con los coeficientes de correlación simple por:

$$R^2 = \frac{r_1^2 + r_2^2 + r_1 r_2 r_{12}}{1 - r_{12}^2}$$

donde  $r_1$  y  $r_2$  son los coeficientes de correlación simple entre Y y las variables  $X_1$  y  $X_2$  respectivamente, mientras que  $r_{12}$  es el coeficiente de correlación simple entre las dos variables independientes.

De esta definición, se ve que el coeficiente de correlación múltiple  $R$ , siempre es mayor que cualquiera de los coeficientes de correlación simple. Esto era de esperarse puesto que se tienen en cuenta variables independientes adicionales adecuadas, que conducen a una relación mejor entre las variables.

Hemos visto que los coeficientes beta sirven para calcular la contribución de una variable independiente particular, cuando la influencia de las demás variables independientes se encuentra controlada. Sin embargo, hay otros dos coeficientes que miden mejor la contribución de cada variable a la variación de la variable dependiente.

Estos coeficientes son el coeficiente de correlación semiparcial  $r_p$  cuyo cuadrado representa el incremento absoluto de  $R^2$ , debido a la adición de  $X_1$  a la ecuación de regresión múltiple, que contiene el resto de las variables. Se denota:

$$r_p^2(1) = R^2_{1, 2, \dots, n} - R^2_{1, 2, \dots, n}$$

donde el primer término del miembro derecho se refiere al coeficiente de correlación múltiple obtenido para las  $n$  variables y el segundo término al coeficiente de determinación múltiple para todas las variables, excepto  $X_1$ .

Y el coeficiente de correlación parcial,  $r_{\text{par}}$ , cuyo cuadrado expresa qué proporción explica la adición de la variable  $X_i$  de la parte que queda sin explicar por el resto de las variables. Esto es,

$$r_{\text{par}(i)}^2 = \frac{R_{1, 2, \dots, i-1, \dots, n}^2 - R_{1, 2, \dots, n}^2}{1 - R_{1, 2, \dots, n}^2}$$

Si  $R_{1, 2, \dots, n}^2$  representa la proporción explicada por la ecuación de regresión de todas las variables excepto  $X_i$ , entonces  $1 - R_{1, 2, \dots, n}^2$  representa la porción que queda sin explicar por la acción simultánea de las  $n-1$  variables. El incremento debido a la adición de  $X_i$  dividido entre esta porción nos da el coeficiente de correlación parcial.

Cuando algunas o todas las variables independientes están altamente intercorrelacionadas se dice que existe multicolinealidad. La multicolinealidad puede causar problemas con respecto a los siguientes aspectos del análisis de regresión:

1. Si al menos una de las variables independientes es una función lineal perfecta de una o más de las otras variables independientes en la ecuación, los coeficientes no pueden tener una solución única. La colinearidad perfecta conduce a problemas de un divisor cero. Si existe extrema colinearidad -----

(intercorrelaciones en el rango de 0.8 a 1), puede no ser posible invertir la matriz de correlación de las variables independientes.

2. Las estimaciones de los coeficientes de regresión pueden variar marcadamente de muestra a muestra.

3. Uno de los usos de la regresión múltiple es como herramienta para evaluar la importancia relativa de las variables independientes. La situación es un tanto paradójica. Entre más fuertemente correlacionadas están las variables independientes, mayor es la necesidad de evitar la confusión de los efectos relativos de cada variable. Sin embargo, a mayor correlación entre las variables independientes, menor es la confiabilidad de la importancia relativa indicada por los coeficientes parciales de regresión.

Cuando existe extrema colinearidad, no existe ninguna forma aceptable para llevar a cabo el análisis de regresión usando el conjunto dado de variables independientes.

Dos posibles soluciones son:

1. Crear una nueva variable que sea una escala compuesta del conjunto de variables altamente intercorrelacionadas y usar esta nueva variable en lugar de sus componentes, o

2. Usar solo una de las variables del conjunto altamente correlacionado, para representar el efecto común de todas las demás.

b. Cálculos y Resultados.

El Hombre conforme ha avanzado en el conocimiento y la -- comprensión del mundo que vive, se ha percatado descorazonadoramente, de que la realidad se muestra más y más compleja conforme más aprende de ella. En nuestros tiempos son pocas las leyes - universales que se descubren y pocas, también, las ideas unifica- doras que se proponen. El proceso del conocimiento se realiza, más bien en el sentido inverso: la formación de ramas superes- pecializadas que se encarguen del estudio de temas específicos.- La especialización en todos los campos del conocimiento, social y científico, se ha convertido en una inevitable necesidad.

Es por eso, que el Principio HSAB causa una gran expecta- ción entre quiénes oyen hablar de él por primera vez. El Princi- pio de Pearson intenta englobar dentro de un par de reglas muy - sencillas la gran mayoría de los fenómenos químicos existentes.- La idea es entusiasmadora, pero como hemos visto antes, ----- está lejos de ser inmaculada. Se han mencionado varias objecio- nes relativas a su ambigüedad, a la generalidad de su aplicación, etc., que de algún modo u otro están relacionadas con su forma - puramente cualitativa. Es sobre este particular, sobre el que queremos centrar nuestra atención.

Si bien el mismo Pearson ha mostrado su inconformidad para darle una forma cuantitativa al Principio HSAB, es evidente - que no se podrán satisfacer una gran cantidad de dudas respecto a su verdadera validez, si no se intenta, de algún modo, cuantificar la dureza-blandura.

Se han mencionado ya una serie de propiedades que están - relacionadas con la dureza-blandura. Sin embargo, no se sabe - cuál de ellas es la más importante, ni cómo están relacionadas - entre sí. Es, precisamente, el objetivo principal de este trabajo, establecer en qué medida contribuye cada propiedad a la -- dureza-blandura y, en consecuencia, poder asignar un valor numérico correspondiente a la dureza-blandura de cada especie.

Para ello se utilizaron las herramientas estadísticas des<sub>u</sub>critas con anterioridad.

En primer lugar, se calcularon los coeficientes de correlación simple de cada propiedad con respecto a la dureza-blandura, por las siguientes razones:

1. Para obtener una primera aproximación de la importancia relativa de cada propiedad respecto a la dureza-blandura.
2. Para determinar en qué grado están correlacionadas -- entre sí, las distintas propiedades.

Arbitrariamente, se asignaron los siguientes valores numéricos a la clasificación cualitativa de Pearson:

DUROS:  $\sigma = -10$

INTERMEDIOS:  $\sigma = 0$

BLANDOS:  $\sigma = 10$

Si graficamos los valores de  $\sigma$  contra los valores de cada propiedad de todas las especies, podemos obtener gráficas del tipo de las que se muestran en la fig. 3.3, donde podemos hacer pasar una línea recta por el método de mínimos cuadrados, cuyo coeficiente de correlación nos dirá en qué medida existe una correlación lineal entre  $\sigma$  y cada propiedad.

En la Tabla 3.2, se muestran los coeficientes de correlación  $r$ , los coeficientes de determinación  $r^2$ , el tamaño de la muestra  $N$  para los cationes atómicos clasificados por Pearson.

Si recordamos, el coeficiente de determinación,  $r^2$  indica en qué proporción la variación de la variable independiente explica la variación de la variable dependiente.

Es decir, que en este caso, la variación del Potencial de Reducción (PR) explica la variación de la dureza-blandura en un

### TABLA 3.1 FUENTES DE DATOS.

Estado de Oxidación (E.O.) Trivial.

Potencial de Reducción (P.R.).

- Handbook of Chemistry and Physics C.R.C. Press. Inc. 60<sup>a</sup> Ed. D 155 - 160
- Huheey, J. E. Inorganic Chemistry, Principles of -- Structure and Reactivity, Harper & Row Publishers, -- Inc. LONDON 1975, Table 7.6.
- Cotton, F.A. and Wilkison G. Advanced Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons. 4<sup>a</sup> Ed. New York -- 1980.

Potencial de Ionización (P.I.).

- Handbook of Chemistry and Physics C.R.C. Press Inc. 60<sup>a</sup> Ed. E 68 - 69
- Huheey, J. E. op.cit Tables 2.5 A and 2.6.

Tamaño (TAM).

- Shanon, R. D. Acta Cryst. A 32, 751 (1976).  
Se tomó el radio iónico "IR".

Electronegatividad (X).

- Huheey, J. E. op. cit Table 4.10. Electronegatividad de Pauling.

Electronegatividad Iónica (X.S.).

- Batsanov S.S. Refractrometry and Chemical Structure. D. Van Nostrand Company Inc. Princeton. N Jersey  
Tabla 35.

1/2



Polarizabilidad (POL).

- Batsanov, S. S. op. cit. Tables 21 y 29.

Número de Electrones (D). Trivial.

Constante de Acidez (pKa).

- Ringbow, Anders. Complexation in Analytical Chemistry. Interscience Publishers (1963) London.

Constantes  $\beta$  para los hidróxidos de los cationes. --  
Tabla A. Za; p. 347 (ácidos).

- Charlot, G. Química Analítica General. Soluciones acuosas y no acuosas. Toray-Masson, S. A. Barcelona, España. p. 46 y p. 242-243 (bases).

Suma de Potenciales de Ionización (SI).

- Huheey J. E. op. cit. Table 2.5

Carga Nuclear Efectiva ( $Z^*$ ).

- Calculada con las reglas de Slater.

Potencial Químico ( $z/r^3$ ).

- ver datos para TAMAÑO.

TABLA 3.2 CORRELACION LINEAL SIMPLE DE CADA PROPIEDAD CON LA DUREZA-BLANDURA. ACIDOS.

	r	r <sup>2</sup>	N	Confianza para H <sub>1</sub> : P ≠ 0
PR	0.732059	0.535910	46	99.9%
X	0.630523	0.397559	46	99.9%
D	0.627838	0.394181	46	99.9%
POL	0.461946	0.213394	41	99.5%
EO	-0.41188	0.169645	46	99.5%
PI	-0.398519	0.158817	46	99%
z/r <sup>3</sup>	-0.382634	0.146409	46	99%
TAM	0.377206	0.142284	46	99%
SI	-0.333030	0.110909	46	97.5%
pK	-0.285602	0.081568	32	80%
Z*	-0.057133	0.003264	46	20%
XS	0.003107	0.000009	33	1%

54%, por sí sola.

La misma interpretación es válida para el resto de las especies.

Además en la Tabla 3.2 incluimos el nivel de confianza - para asegurar que el valor obtenido de  $r'$  es significativamente distinto de cero.

Ya que  $r$  es el coeficiente de correlación de la muestra considerada y no el de toda la población (que llamaríamos  $\rho$ ), entonces es posible que alguna propiedad cuya correlación real fuera cero ( $\rho=0$ ), tuviera una  $r$  distinta de cero para una determinada muestra.

Mediante la prueba  $t$  se puede rechazar la hipótesis  $\rho = 0$ . Por ejemplo, para las primeras nueve propiedades de la Tabla 3.2, se puede rechazar, con más de un 95% de confianza, la hipótesis - de que  $\rho = 0$ . O dicho de otro modo, se tiene más de un 95% de confianza para asegurar que en efecto  $\rho \neq 0$ .

Esto es demasiado evidente para el Potencial de Reducción (PR) puesto que  $r = 0.73$ ; pero no lo es tanto, por ejemplo, para la suma de potenciales de ionización SI, cuyo  $r = 0.33$ , ya es bastante cercano a cero.

Nótese que la certeza de que existe correlación (el nivel de confianza) coincide con el orden que muestran los coeficientes de correlación.

Este primer resultado, nos da una idea aproximada de la importancia relativa de cada propiedad para definir la dureza—blandura.

Sin embargo, sería equivocado pensar que, efectivamente, el orden obtenido, es el orden de importancia real de las diferentes propiedades para reproducir la dureza-blandura. No hay que olvidar que el coeficiente de correlación simple, mide la correlación de una determinada variable independiente, como si ésta fuera la única relacionada con la variable dependiente. El coeficiente de correlación simple incluye, de algún modo, el efecto de otras variantes que están correlacionadas con la variable independiente en cuestión.

La respuesta adecuada será dada mediante una correlación lineal múltiple que es capaz de desglosar la contribución relativa de cada propiedad y de medir el efecto simultáneo de todas --ellas sobre la dureza-blandura.

De cualquier modo, la correlación simple nos ha servido para eliminar dos propiedades:  $z^*$  y  $X_S$  cuyos coeficientes de correlación son muy cercanos a cero.

Antes de continuar con la correlación múltiple es necesario establecer en qué medida están correlacionadas entre sí, las distintas propiedades. Como convención, asumiremos como propiedades fuertemente correlacionadas aquéllas cuyo coeficiente de correlación sea  $r > 0.8$ .

En la Tabla 3.3 se muestran aquéllas propiedades que tuvieron  $r > 0.8$ , entre sí.

En la fig. 3.4 se esquematizan los resultados de la Tabla 3.3. Se ve que Eo, PI, y SI forman parte de un mismo bloque - en el que cada propiedad está correlacionada con las otras dos. - Para eliminar el efecto de multicolinealidad en el tratamiento de la correlación múltiple, será necesario escoger una de las tres. Así mismo se tendrá que decidir entre el PR y la X, ya que el coeficiente de correlación entre ellas es  $r = 0.96$ . Finalmente, el resto de las propiedades pueden formar parte de la ecuación de regresión ya que sus coeficientes de correlación con el resto de las propiedades son de  $r < 0.8$ .

En la Tabla 3.4 se presentan, los coeficientes de correlación, de determinación, el tamaño de la muestra y el nivel de confianza para la hipótesis  $\rho \neq 0$ , para las bases.

Las bases que se utilizaron, son los aniones atómicos clasificados por Pearson, es decir  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  y  $H^-$ . Hay que

TABLA 3.3 PROPIEDADES MUY CORRELACIONADAS ENTRE SI ( $r > 0.8$ ).  
ACIDOS.

	r
PR - X	0.9574
SI - EO	0.9027
SI - PI	0.8665
EO - PI	0.8200

FIG. 3.4 DIAGRAMA DE PROPIEDADES CORRELACIONADAS ENTRE SI --  
( $r > 0.8$ ). ACIDOS.

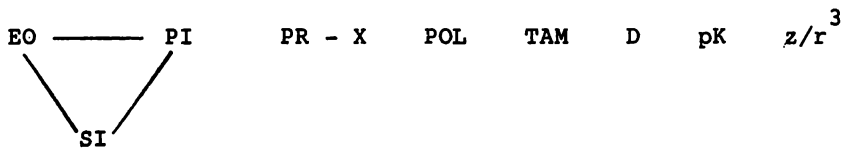


TABLA 3.4 CORRELACION LINEAL SIMPLE DE CADA PROPIEDAD CON LA DUREZA-BLANDURA. BASES.

	r	r <sup>2</sup>	N	Confianza para H <sub>1</sub> : P ≠ 0
POL	0.9085	0.8254	5	95%
X	-0.8635	0.7457	5	90%
TAM	0.8509	0.7241	5	90%
pK	-0.8497	0.7219	4	80%
PR	-0.7943	0.6310	5	80%
AE	-0.667445	0.4455	5	70%

notar que las 5 bases tienen el mismo estado de oxidación ----- (EO = -1) y el mismo número de electrones "d" (D = 0) por lo -- tanto, pierde sentido incluir estas propiedades en el tratamien- to.

Podemos ver que los resultados para las bases son diferen- tes a los obtenidos para los ácidos. En primer lugar los valo- res de r son mucho mayores. Esto es debido a que el tamaño de la muestra es muy pequeño (N=5) y es mucho más fácil hacer coin- cidir una línea recta entre 5 puntos que entre 50. El nivel de confianza se interpreta del mismo modo que en el caso de los áci- dos. El tamaño tan pequeño de la muestra es responsable de que se obtengan niveles de confianza menores para cada propiedad que en el caso de los ácidos.

En la Tabla 3.5 encontramos que todas las propiedades uti- lizadas están correlacionadas entre sí con un  $r > 0.8$ . Dado que el número de especies consideradas es muy pequeño, al igual que en los resultados de la Tabla 3.4, los coeficientes de co--- rrelación entre las diferentes propiedades, se encuentran un tan- to abultados.

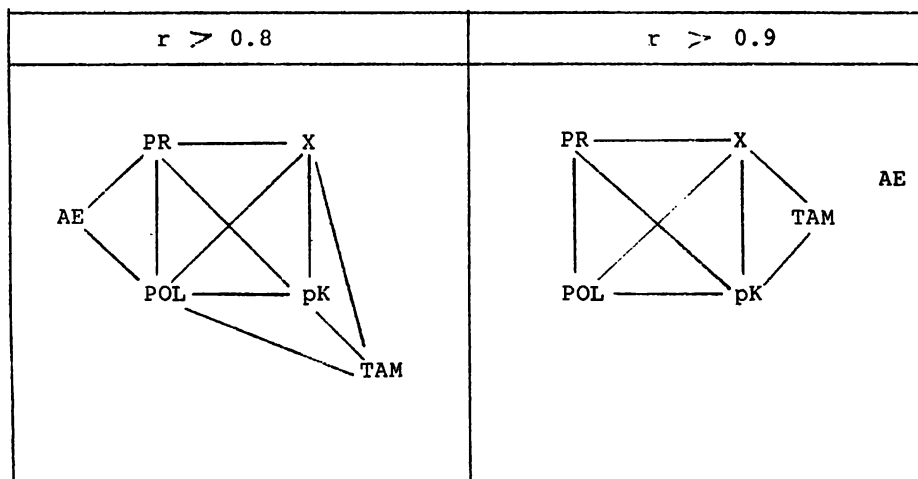
En la fig. 3.5, se ejemplifica la forma en que se encuen- tran correlacionadas las propiedades consideradas. Se muestra - un diagrama de correlación para  $r > 0.8$  y otro para  $r > 0.9$ . En este último diagrama tenemos un bloque de 5 popiedades fuerte



TABLA 3.5 PROPIEDADES MUY CORRELACIONADAS ENTRE SI ( $r > 0.8$ ). BASES.

PR-AE	0.8988	AE-POL	-0.8207	X-POL	-0.9757
PR-X	0.9381	TAM-X	-0.9315	X-pK	0.9716
PR-POL	-0.9694	TAM-POL	-0.8633	POL-pK	0.9893
PR-pK	0.9722	TAM-pK	-0.9826		

FIG. 3.5 DIAGRAMA DE PROPIEDADES MUY CORRELACIONADAS ENTRE SI. BASES.



mente correlacionadas y la afinidad electrónica, AE, aparte.

Considerando el efecto del tamaño de la muestra sobre -- los coeficientes de correlación, se prefirió tomar como propiedades fuertemente correlacionadas las que tuvieran  $r > 0.9$ . Ba Jo este criterio la ecuación de regresión múltiple para las bases tendrá que contener 2 elementos: uno, correspondiente al -- bloque de 5 propiedades; y, el otro, será forzosamente el poten cial de Ionización, PI.

Después, se llevó a cabo el estudio sobre la regresión - múltiple.

El primer paso, fue establecer una correlación lineal múltiple, utilizando todas las propiedades propuestas por Jensen -- para los ácidos. Los resultados se recogen en la Tabla 3.6. - Se obtiene una recta de regresión de 9 términos: las 8 propieda des consideradas, multiplicadas por sus respectivos coeficientes de regresión, además del intercepto.

El coeficiente de determinación es bastante bueno: -----  
 $r^2 = 0.88$ . Lo cual quiere decir que el concurso de las 8 propiedades reproduce la dureza-blandura en un 88%.

Los valores calculados para  $\sigma'$  reflejan de manera ade cuada el comportamiento de dureza-blandura de las especies; sin

TABLA 3.6 CORRELACION LINEAL MULTIPLE UTILIZANDO LAS PROPIEDADES PROPUESTAS POR W. B. JENSEN. ACIDOS.

Coeficientes de regresión ai	Confianza en la determinación de los coeficientes de regresión, ai
-3.8849 EO	69.6%
-0.0594 PR	1.4%
+0.3122 PI	54.9%
+12.0784 TAM	<u>90.8%</u>
+6.8312 X	56.2%
+0.4824 POL	62.9%
+0.9721 D	<u>99.9%</u>
+0.0176 pK	42.8%
-46.2573 (INTERCEPTO)	

$$\hat{G} = -3.88 \text{ EO} - 0.06 \text{ PR} + 0.31 \text{ PI} + 12.08 \text{ TAM} + 6.83 \text{ X} + 0.48 \text{ POL} + 0.97 \text{ D} + 0.02 \text{ pK} - 46.26$$

$$R^2 = 0.88195$$

$$N = 32$$

embargo, los coeficientes de regresión no son satisfactoriamente confiables. Esto se puede observar en los niveles de confianza obtenidos en la determinación de los coeficientes de regresión.

Los coeficientes de regresión de D y TAM resultan ser los más confiables. Para ellos tenemos un 99.9% y 90.8% de confianza de estar cerca de su valor real. En cambio, la confianza para el coeficiente de E0 es sólo de 70%. Esto quiere decir que existe un 30% de riesgo de estar dando un valor falso para este coeficiente, lo que en términos estadísticos es un intervalo demasiado grande.

El resto de los coeficientes poseen un nivel de confianza aún menor, por lo cual no podemos utilizar estos valores para --proponer una ecuación que nos proporcione una escala de dureza-- blandura.

Es decir, los valores  $\sigma'$  obtenidos con la recta de regresión correlacionan bien con la clasificación de los ácidos en 3 bloques: duros, blandos e intermedios, pero la ecuación utilizada es un tanto artificial.

Esta situación se puede explicar por 2 razones:

1. El tamaño de la muestra es muy pequeño,  $N = 32$  (sólo se encontraron valores de pKa para 32 de los 46 ácidos considera

dos). Entre más pequeña es una muestra, es menos representativa de los parámetros de la población.

2. Dado que estamos utilizando propiedades que se encuentran muy correlacionadas entre sí, se puede pensar que estamos contando varias veces la influencia de una misma propiedad en el comportamiento de la dureza-blandura. Esto tiene 2 efectos: -- por un lado refuerza el parecido de los valores  $\sigma'$  con la clasificación de Pearson, pero por el otro se pierde precisión en la contribución individual de cada una de las propiedades. Estos dos efectos son precisamente los que se manifiestan en sus coeficientes de correlación elevado ( $r = 0.88$ ), junto con unos niveles de confianza bajos para los coeficientes de regresión.

Este resultado significa que debemos encontrar una ecuación de regresión que contenga sólo algunas de las propiedades enunciadas, que cumplan la condición de no estar fuertemente correlacionadas entre sí.

El problema, entonces, es ¿Cuáles y cuántas propiedades son éstas?.

Ya hemos eliminado 2 propiedades, XS y  $z^*$ , mediante el cálculo de coeficientes de regresión simple. Además, observando la fig. 3.4, se puede ver que sólo una (la mejor) de las 3 propiedades fuertemente correlacionadas EO, PI y SI se utilizará

finalmente en nuestra ecuación de regresión. Asimismo, habrá que elegir entre PR y X, las cuáles también muestran una fuerte correlación.

De una forma arbitraria, y por tener un coeficiente de correlación simple mayor, hemos escogido PR sobre X.

Si ahora consideramos todas las posibles combinaciones de dos propiedades, cuya correlación entre sí sea  $r_{12} < 0.8$ , se cumple que la mejor pareja (coeficiente de correlación múltiple más alto), incluye al PR.

Del mismo modo se cumple, siempre y cuando las propiedades involucradas no estén fuertemente correlacionadas, que la mejor terna incluye a la mejor pareja, la mejor cuarteta a la mejor terna, etc.

Lo anterior se puede demostrar con argumentos matemáticos; sin embargo, para una mayor seguridad se llevaron a cabo todas las combinaciones de 2 propiedades y se confirmó que, en efecto, el más alto coeficiente de correlación múltiple corresponde a la pareja PR - PI.

Los resultados de los coeficientes de determinación múltiples  $R^2$ , para las mejores combinaciones de dos, tres y cuatro propiedades se muestran en la Tabla 3.7.

TABLA 3.7 COEFICIENTES DE DETERMINACION MULTIPLE,  $R^2$ , PARA LAS MEJORES COMBINACIONES DE DOS, TRES Y CUATRO PROPIEDADES. ACIDOS.

Parejas		Tercias		Cuartetas	
PR-PI	0.7901	PR-PI-D	0.8201	PR-PI-D-TAM	0.8434
PR-SI	0.7265	PR-PI-TAM	0.8057	*PR-PI-D-POL	0.8299
PR-TAM	0.7147	PR-PI-z/r <sup>3</sup>	0.7936	PR-PI-D-EO	0.8277
PR-EO	0.6961	PR-PI-EO	0.7912	PR-PI-D-z/r <sup>3</sup>	0.8216
PR-z/r <sup>3</sup>	0.6829	PR-PI-SI	0.7901	PR-PI-D-SI	0.8206
*PR-POL	0.6193	*PR-PI-POL	0.7810	*PR-PI-D-pK	0.8065
PR-D	0.6071	*PR-PI-pK	0.7742		
*PR-pK	0.5696				

El tamaño de la muestra es 46 especies excepto en los casos en que aparecen POL (N =41 ) y pK (N = 32). Estas excepciones están marcadas con \*.

Hay que notar que los casos en que aparecen POL y PK, no comparables con el resto, puesto que se refieren a muestras diferentes.

Formar ecuaciones con un mayor número de propiedades resultó ser innecesario, ya que la adición de un quinto término no mejoraba significativamente la correlación.

Esto se puede ver analizando los coeficientes de correlación semiparcial elevados al cuadrado,  $r_p^2$ , obtenidos para las cuartetos. Sus valores se muestran en la Tabla 3.8.

El valor de  $r_p^2$ , como se indicó antes, representa el incremento absoluto de  $R^2$  debido a la adición de  $X_i$  a la ecuación de regresión múltiple que contiene el resto de las variables.

Por ejemplo, al agregar E0, a la mejor terna PR-PI-D, el coeficiente de determinación múltiple aumenta 0.00762, lo cual es insignificante. Lo mismo sucede para el resto de las propiedades, excepto para POL que aumenta  $R^2$  en la misma proporción que TAM.

En apariencia, una ecuación de 5 términos con PR-PI-D-TAM y POL sería notablemente mejor. Sin embargo, hay que recordar que los resultados para POL se obtuvieron en una



TABLA 3.8 COEFICIENTES DE CORRELACION SEMIPARCIAL,  $r_p^2$ , PARA LA PROPIEDAD AÑADIDA A LA MEJOR TERCIA.

PR - PI - D  $R_{terc}^2 = 0.8201$  para las 46 especies.

$R_{cuart}^2$	$r_p^2 = R_{cuart}^2 - R_{terc}^2$
PR-PI-D-TAM 0.8434	0.0233
PR-PI-D-POL 0.8299	0.0230*
PR-PI-D-EO 0.8277	0.0076
PR-PI-D-z/r <sup>3</sup> 0.8216	0.0015
PR-PI-D-SI 0.8206	0.0005
PR-PI-D-pK 0.8065	0.0001*

\*  $R_{cuart}^2$  para las 41 especies con valores de POL es

$$R_{cuart}^2 = 0.8068$$

y para las 32 especies con valores de pK es

$$R_{cuart}^2 = 0.8065$$

muestra de menor tamaño, además que TAM y POL muestran una cierta correlación de  $r = 0.77$  que aunque ya no es prohibitiva, es aún demasiado alta.

Por lo tanto, hemos alcanzado una ecuación que contiene 4 propiedades (PR, PI, D, TAM) que nos sirve para reproducir la dureza-blandura en un 84%, para los ácidos.

Los coeficientes de regresión, junto con sus niveles de confianza y con los coeficientes de correlación parcial  $r_{\text{par}}^2$  de cada propiedad se exponen en la Tabla 3.9.

El coeficiente de la correlación parcial  $r_{\text{par}}^2$  expresa qué proporción explica la adición de la variable  $X_1$  de la parte que queda sin explicar por el resto de las variables.

Esta medida nos sirve para establecer la importancia relativa de cada propiedad para la definición de la dureza-blandura.

El PR es, sin lugar a dudas, la propiedad más importante. Es capaz de explicar el 64% de la porción que queda sin explicar por PI, TAM y D actuando juntos.

El PI sólo explica un 28% de lo que queda sin explicar por PR, D y TAM. La propiedad D explica solamente alrededor del 20% de lo que dejan sin explicar PR, PI y TAM. Por último,

TABLA 3.9 ANALISIS DE LA MEJOR ECUACION DE CUATRO PROPIEDADES ACIDOS.

ai	Confianza para ai	$r^2_{par} = \frac{R^2_{cuart} - R^2_{terc.}}{1 - R^2_{terc.}}$
4.212 PR	100 %	0.6421
-0.26412 PI	99.9%	0.2774
+0.45144 D	99.7%	0.1950
+6.4459 TAM	98.3%	0.1304
-1.6378 (INTERCEPTO		

TABLA 3.10 LAS MEJORES ECUACIONES DE REGRESION PARA ACIDOS Y BASES.

$$\bar{U}_A = 4.21 \text{ PR} - 0.264 \text{ PI} + 6.446 \text{ TAM} + 0.45141 \text{ D} - 1.638$$

$$\bar{U}_B = 0.1264 \text{ POL} + 0.2039 \text{ PI} - 22.89$$

TABLA 3.11 VALORES DE  $\sigma_A$  Y  $\sigma_B$  CALCULADOS CON LAS ECUACIONES DE LA TABLA 3.10.

$\sigma_A$			$\sigma_B$					
1. Si <sup>+4</sup>	-14.75	D	24. Mn <sup>+2</sup>	-3.76	D	1. F <sup>-</sup>	-12.75	D
2. Al <sup>+3</sup>	-12.93	D	25. Sb <sup>+3</sup>	-2.75	I	2. Cl <sup>-</sup>	-3.79	D
3. Ti <sup>+4</sup>	-12.82	D	26. Co <sup>+3</sup>	-2.69	D	3. Br <sup>-</sup>	-0.7	I
4. Zr <sup>+4</sup>	-12.74	D	27. Fe <sup>+2</sup>	-1.22	I	4. I <sup>-</sup>	6.18	B
5. Sc <sup>+3</sup>	-12.36	D	28. Tl <sup>+3</sup>	-1.01	B	5. H <sup>-</sup>	11.06	B
6. Th <sup>+4</sup>	-11.41	D	29. Bi <sup>+3</sup>	-0.63	I			
7. Li <sup>+</sup>	-11.21	D	30. Zn <sup>+2</sup>	-0.54	I			
8. Mg <sup>+2</sup>	-11.20	D	31. Co <sup>+2</sup>	-0.2	I			
9. Be <sup>+2</sup>	-10.93	D	32. Rh <sup>+3</sup>	0.3	I			
10. La <sup>+3</sup>	-10.26	D	33. Ni <sup>+2</sup>	0.43	I			
11. Ca <sup>+2</sup>	-10.8	D	34. Pb <sup>+2</sup>	1.3	I			
12. C <sup>+3</sup>	-10.07	D	35. Sn <sup>+2</sup>	1.56	I			
13. Sr <sup>+2</sup>	-9.34	D	36. Cd <sup>+2</sup>	2.61	B			
14. Ga <sup>+3</sup>	-8.34	D	37. Cu <sup>+2</sup>	2.98	I			
15. Sn <sup>+4</sup>	-8.15	D	38. Tl <sup>+</sup>	4.78	B			
16. Na <sup>+</sup>	-8.06	D	39. Te <sup>+4</sup>	5.93	B			
17. Ba <sup>+2</sup>	-8.02	D	40. Pd <sup>+2</sup>	6.56	B			
18. Cr <sup>+3</sup>	-7.84	D	41. Pt <sup>+2</sup>	7.06	B			
19. Hl <sup>+4</sup>	-6.92	D	42. Cu <sup>+</sup>	7.77	B			
20. K <sup>+</sup>	-6.43	D	43. Hg <sup>+2</sup>	7.86	B			
21. In <sup>+3</sup>	-5.53	D	44. Hg <sup>+</sup>	10.93	B			
22. As <sup>+3</sup>	-4.63	D	45. Ag <sup>+</sup>	11.43	B			
23. Fe <sup>+3</sup>	-4.31	D	46. Au <sup>+</sup>	16.12	B			

el TAM sólo explica un 13% de la parte no explicada por PR, PI,-  
D.

Para las bases, ha sido más fácil llegar a la ecuación correspondiente, ya que hemos considerado sólo 2 bloques de propiedades fuertemente correlacionadas: POL-PR-TAM-X-pK en - un mismo bloque y AE aparte.

Debemos tomar la propiedad más correlacionada con la dureza-blandura, del primer bloque, que en este caso es POL -- Junto con AE.

En la Tabla 3.10 se muestran las 2 ecuaciones para ácidos y para bases, obtenidas.

Finalmente en la Tabla 3.11 se presentan los valores - calculados de  $\sigma_A$  y  $\sigma_B$  para las 51 especies consideradas: 46 ácidos y 5 bases.

Posteriormente, con los datos correspondientes, se --- interpolaron 37 ácidos y 2 bases. En la Tabla 3.12 se ven los valores de  $\sigma_A$  y  $\sigma_B$ .

TABLA 3.12 ESPECIES INTERPOLADAS EN LAS ECUACIONES DE LA TABLA 3.10.

$\sigma_A$				$\sigma_B$	
1. V <sup>+5</sup>	-16.69	20. Ho <sup>+3</sup>	-7.38	1. S <sup>-2</sup>	-2.47
2. B <sup>+3</sup>	-13.81	21. Se <sup>+4</sup>	-7.38	2. Se <sup>-2</sup>	2.01
3. C <sup>+4</sup>	-12.09	22. Ra <sup>+2</sup>	-7.29		
4. Y <sup>+3</sup>	-11.54	23. Er <sup>+3</sup>	-6.89		
5. Pr <sup>+4</sup>	-11.44	24. Tm <sup>+3</sup>	-6.76		
6. Ge <sup>+4</sup>	-11.15	25. Yb <sup>+3</sup>	-6.38		
7. Mn <sup>+4</sup>	-10.51	26. Eu <sup>+2</sup>	-5.99		
8. Pr <sup>+3</sup>	-10.19	27. Ti <sup>+2</sup>	-5.86		
9. S <sup>+4</sup>	-10.08	28. Sm <sup>+2</sup>	-5.8		
10. Nd <sup>+3</sup>	-9.78	29. Rb <sup>+</sup>	-5.69		
11. Ti <sup>+3</sup>	-9.45	30. Lu <sup>+3</sup>	-5.22		
12. Pm <sup>+3</sup>	-9.33	31. V <sup>+2</sup>	-4.99		
13. Sm <sup>+3</sup>	-9.31	32. Mn <sup>+3</sup>	-4.56		
14. Eu <sup>+3</sup>	-8.01	33. Cs <sup>+</sup>	-4.25		
15. Gd <sup>+3</sup>	-7.77	34. Yb <sup>+2</sup>	-4.01		
16. Tb <sup>+3</sup>	-7.77	35. Mo <sup>+3</sup>	-3.7		
17. Nb <sup>+3</sup>	-7.69	36. Pb <sup>+4</sup>	-3.61		
18. Dy <sup>+3</sup>	-7.59	37. Cr <sup>+2</sup>	-1.36		
19. V <sup>+3</sup>	-7.55				

c. Discusión de los Resultados.

Hemos logrado asignar un número a la gran mayoría de las especies iónicas clasificadas por Pearson, e incluso a otras -- que no lo estaban. Sin embargo, la pregunta es ¿Qué signifi-- can esos números, en realidad representan el concepto de dureza-blandura?.

Es indudable que la escala obtenida debe ser considerada a la luz de las herramientas que se utilizaron para construirla. El método que se presenta en este trabajo, es evidente, está circunscrito dentro de las limitaciones propias de un tratamien to estadístico.

Ya hemos visto en qué circunstancias es útil la Teoría de la Correlación, y qué criterios utilizar para la interpretación de sus resultados. Obviamente, todas las limitaciones de la -- Teoría de la Correlación valen para nuestros resultados.

Por otro lado, es conveniente aclarar qué estamos dicien- do con los resultados de este trabajo.

Hemos dado dos ecuaciones (una para los ácidos y otra pa- ra las bases) que nos sirven para representar la dureza-blandura. La ecuación de los ácidos dependen de 4 propiedades ----- (PR, PI, D, TAM) y la de las bases de 2 (POL y AE),

Se ha dicho que ambas son las mejores ecuaciones posibles para los ácidos y las bases. Esto no quiere decir que sean las dos únicas.

Por ejemplo, de estos resultados, no se puede concluir que la X no tenga relación con la dureza-blandura. Es probable que sea una propiedad más importante que PI, TAM ó D, como se ve por los coeficientes de correlación simple de la Tabla 3.2.

Lo mismo se puede decir de POL y EO que también muestran coeficientes de correlación simple más altos que algunas de las propiedades incluidas en la ecuación de regresión final para ácidos. Incluso, durante los múltiples ensayos de diferentes combinaciones, realizadas durante la investigación, existen evidencias de que en ciertos casos pueden ser intercambiables POL por TAM, EO por PI, con resultados equivalentes. En el caso de POL se obtuvieron siempre altos coeficientes de correlación múltiple, en las combinaciones en que fué incluida; sin embargo, los resultados no son comparables debido a que se trata de una muestra de menor tamaño.

En cambio, no hay duda de que las 2 propiedades más importantes son PR y D, las cuales siempre aparecen en las mejores combinaciones. Psiblemente, cuando se conozcan un mayor número de valores de POL, una ecuación más adecuada se obtenga



de la combinación PR-D-POL-E0.

Mientras tanto, la mejor ecuación constituida por propiedades poco correlacionadas entre sí y aplicable al mayor número de especies, es la que se muestra en la Tabla 3.10.

En el caso de las bases es más notorio aún que existen - otras posibilidades, ya que todas las propiedades mostraban una gran correlación con la clasificación de Pearson. Es debido al pequeñísimo tamaño de la muestra por el que todas las propiedades muestran, también, una gran correlación entre sí, por lo -- cual tuvimos que optar por una ecuación que incluye sólo 2 propiedades.

Es de esperarse que la dureza-blandura para las bases, - también depende de 3 ó 4 propiedades; sin embargo, mientras se trabaje con una muestra tan reducida, este método no será capaz de mostrarlo así.

Una posible solución a este problema es extender este estudio para moléculas, aumentando el tamaño de la muestra.

No obstante estas consideraciones, los valores obtenidos para  $\sigma$  reproducen bastante bien ciertas medidas experimentales, como veremos más adelante.

Una vez hechas estas aclaraciones, pasemos a analizar el significado de los valores  $\sigma_A$  y  $\sigma_B$  obtenidos, ya que pudieran ser tan sólo el resultado de un juego matemático.

Una primera señal de que no se trata de un mero juego matemático, es la tendencia marcada duro-blanda de los valores obtenidos para los ácidos.

No nos extraña que la ecuación de regresión contenga con toda claridad 3 zonas correspondientes a la clasificación original de duros, blandos e intermedios, puesto que en eso consiste el tratamiento por regresión. Si es notorio y satisfactorio - que dentro de cada zona prevalezcan las tendencias esperadas para el comportamiento de la dureza-blandura, lo cual no tenía - necesariamente por qué ocurrir.

Aún más, se podría haber obtenido una escala con 3 zonas bien definidas, pero mostrando valores inesperados o incluso -- absurdos, respecto a nuestro conocimiento de la dureza-blandura.

Sin embargo, podemos observar en la Tabla 3.13, que los valores de  $\sigma$  siguen un comportamiento bastante coherente.

Como ejemplo, se puede ver el comportamiento periódico en las familias donde  $\sigma$  aumenta de arriba hacia abajo. Véase

TABLA 3.13 VALORES  $\sqrt{A_y\sqrt{B}}$  OBTENIDOS

H <sup>-1</sup> 11.06																	B <sup>+3</sup> -13.81					F <sup>-1</sup> -1275	
Li <sup>+1</sup> -11.21	Be <sup>+2</sup> -10.93																	Al <sup>+3</sup> -12.93	Si <sup>+4</sup> -14.75			C <sup>-2</sup> -2.47	Cl <sup>-1</sup> -3.79
Na <sup>+1</sup> -8.00	Mg <sup>+2</sup> -11.2																	Ga <sup>+3</sup> -8.34	Ca <sup>+4</sup> -11.15	As <sup>+3</sup> -4.65	S <sup>+4</sup> -10.00		Br <sup>-1</sup> 0.7
K <sup>+1</sup> -6.43	Ca <sup>+2</sup> -10.6	Sc <sup>+3</sup> -12.36	Ti <sup>+4</sup> -12.62	V <sup>+5</sup> -16.69	Cr <sup>+3</sup> -7.04	Mn <sup>+4</sup> -10.51	Fe <sup>+3</sup> -9.31	Co <sup>+3</sup> -2.69	Ni <sup>+2</sup> 0.43	Cu <sup>+2</sup> 2.00	Zn <sup>+2</sup> -0.54			Cd <sup>+2</sup> -0.54	In <sup>+3</sup> -5.52	Ce <sup>+3</sup> -8.15	Os <sup>+3</sup> -2.75	Tc <sup>+4</sup> 5.93	I <sup>-1</sup> 6.18				
Rb <sup>+1</sup> -5.69	Sr <sup>+2</sup> -9.34	Y <sup>+3</sup> -11.54	Zr <sup>+4</sup> -12.74	Nb <sup>+3</sup> -7.69	Mo <sup>+3</sup> -3.7			Rh <sup>+3</sup> 0.3	Pd <sup>+2</sup> 6.56	Ag <sup>+1</sup> 11.43			Cd <sup>+2</sup> 2.61	In <sup>+3</sup> -5.52	Hg <sup>+2</sup> 1.56	Ir <sup>+3</sup> -2.75	Tc <sup>+4</sup> 5.93	I <sup>-1</sup> 6.18					
Cs <sup>+1</sup> -4.25	Ba <sup>+2</sup> -8.02	La <sup>+3</sup> -10.26	Hf <sup>+4</sup> -6.92					Pt <sup>+2</sup> 7.06	Au <sup>+1</sup> 16.12	Hg <sup>+2</sup> 7.96	Tl <sup>+3</sup> -1.01	Pb <sup>+4</sup> -2.01			Dy <sup>+3</sup> -6.85								
	Ra <sup>+2</sup> -7.29																						
		Ce <sup>+3</sup> -10.07	Pr <sup>+3</sup> -10.19	Nd <sup>+3</sup> -9.78	Pm <sup>+3</sup> -9.33	Sm <sup>+2</sup> -5.6	Eu <sup>+2</sup> -5.99	Gd <sup>+3</sup> -7.77	Tb <sup>+3</sup> -7.77	Dy <sup>+3</sup> -7.59	Ho <sup>+3</sup> -7.38	Er <sup>+3</sup> -6.85	Tm <sup>+3</sup> -6.70	Yb <sup>+2</sup> -4.01	Lu <sup>+3</sup> -5.22								
		Ce <sup>+4</sup> -12.09	Pt <sup>+4</sup> -11.44			Sm <sup>+3</sup> -9.31	Eu <sup>+3</sup> -8.01																
		Th <sup>+4</sup> -11.41																					

**ACIDOS**  
 DUROS  
 INTERMEDIOS  
 BLANDOS

**BASES**  
 DURAS  
 INTERMEDIAS  
 BLANDAS

que especies muy grandes, como el  $\text{Rb}^+$ , el  $\text{Cs}^+$ , el  $\text{Ba}^{+2}$  y el  $\text{Ra}^{+2}$  siguen siendo duros, no obstante ser más blandos que los primeros cationes de sus respectivas familias.

Asimismo, se observa como disminuye  $\sigma$  (se hacen más duras las especies) al aumentar el estado de oxidación - en series como  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Sc}^{+3}$ ,  $\text{Ti}^{+4}$ ,  $\text{V}^{+5}$  ó  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ , --  $\text{Y}^{+3}$ ,  $\text{Zr}^{+4}$ , etc.

De cualquier forma, la escala obtenida no será un juego - matemático en la medida que reproduzca hechos químicos conocidos.

Si se pretende que la dureza-blandura sea una medida de - la reactividad de las especies, debe poder representar varias - de las características de reactividad de dichas especies.

Por ejemplo, se observa el efecto de las relaciones diagonales ( ) en el que  $\text{Li}^+$  y  $\text{Mg}^{+2}$  de un lado y  $\text{B}^{+3}$  y -  $\text{Si}^{+4}$  del otro, muestran valores similares de  $\sigma$ .

Otro ejemplo es el hecho de que los valores de  $\sigma$  reproducen la serie de Irving Williams, como vemos en la fig. 3.6.

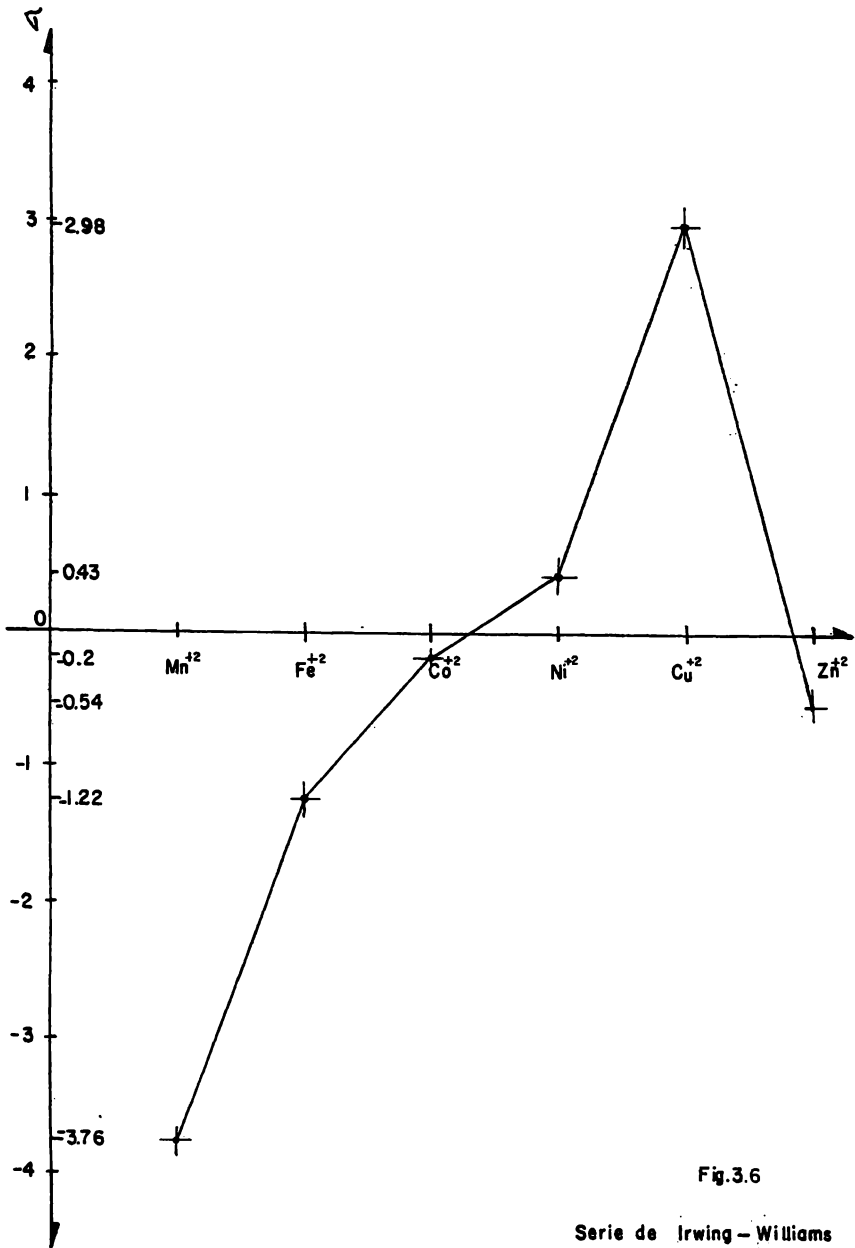


Fig.3.6

Serie de Irving-Williams

En el mismo sentido, podemos decir que los valores de  $\sigma$  obtenidos concuerdan con lo que se conoce como la contracción lantánida (Ver Tabla 3.13).

Por supuesto, cualquier escala de dureza-blandura debe concordar con los hechos químicos que hicieron nacer el concepto de dureza-blandura, a saber: la formación de complejos ácido-base de acuerdo con las 2 reglas, termodinámica y cinética, que constituyen el Principio HSAB.

En la fig. 3.7 se grafican los valores de  $\sigma$  obtenidos contra los parámetros  $\eta_{pt}$  y  $\eta_{CH_3Br}$  que representan la reactividad relativa de un nucleófilo respecto al solvente para los sistemas trans - Pt (pg)<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>Br.

En la fig. 3.8 se hace el mismo tratamiento para los valores propuestos de otras escalas.

Como se puede ver, existe una buena correlación entre  $\sigma$  y los parámetros  $\eta_{pt}$  y  $\eta_{CH_3Br}$ .

En la fig. 3.9 se muestra la relación entre los  $\log K_{dis}$  y  $\sigma_B$  para 4 cationes: Fe<sup>+3</sup> duro, Zn<sup>+2</sup> y Cd<sup>+2</sup> intermedios y Ag<sup>+</sup> blando.

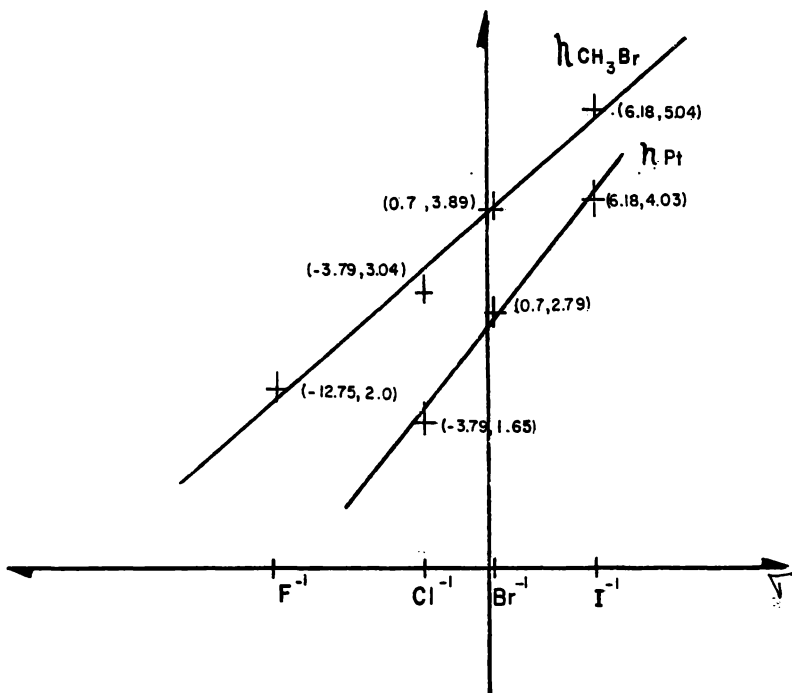


Fig. 3.7

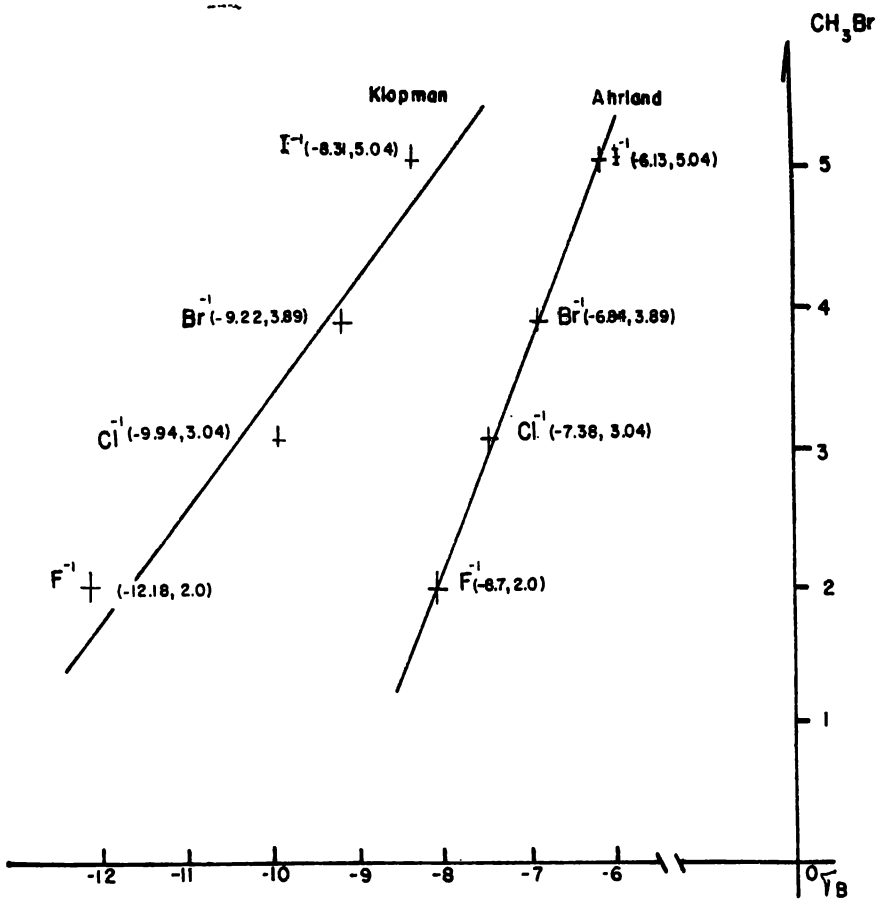


Fig.3.8



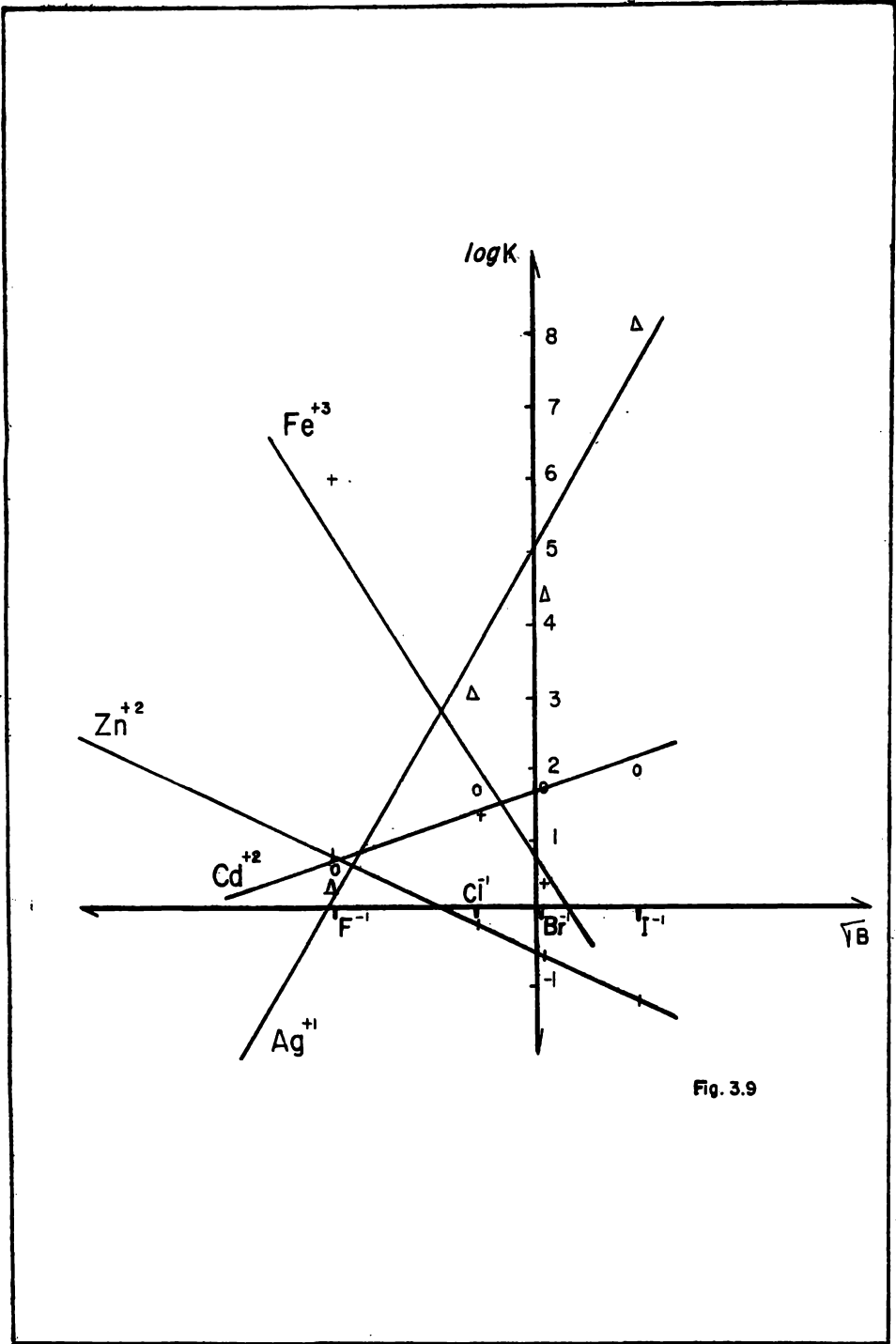


Fig. 3.9

Además de existir una buena correlación, nótese que la -- pendiente de las rectas varía según la dureza-blandura del ca--- tión. Para el  $Fe^{+3}$  se aprecia una pendiente negativa (es me nos estable con el  $I^-$  que con el  $F^-$ ); para los intermedios, - la pendiente es cercana a cero; y para el  $Ag^+$  la pendiente -- es positiva (prefiere las bases más blandas).

Finalmente, es necesario señalar que esta escala es la -- que abarca mayor número de especies iónicas, de todas las cons- truidas hasta la fecha. Además, puede extenderse fácilmente a moléculas, puesto que las propiedades involucradas también --- están definidas para moléculas, e incluso, existen bastantes da- tos para ellas.

En la Tabla 3.14 se hace una comparación de los valores  $\sigma$  calculados en este trabajo y las otras escalas.

Si consideramos la ecuación propuesta por Pearson: -----  
 $\log K = S_A S_B + \sigma_A \sigma_B$ , entonces faltaría encontrar los pará-  
 metros  $S_A$  y  $S_B$ .

Sin embargo, los resultados de la fig. 3.9 muestran una  
 relación del tipo  $\log K/\sigma_B = \sigma_A$ .

TABLA 3.14 COMPARACION DE ALGUNAS DE LAS DIFERENTES ESCALAS DE BLANDURA.

Acidos	Pearson (10)	YM (46)	MO (47)	K (21)	Este trabajo
Na <sup>+</sup>	D	---	0.93	0	-8.06
Ba <sup>+2</sup>	D	4.4	2.62	1.89	-8.02
Fe <sup>+3</sup>	D	3.7	2.37	2.22	-4.31
Al <sup>+3</sup>	D	0.6	0.7	6.01	-12.93
Cu <sup>+2</sup>	I	9.7	2.89	-0.55	2.98
Zn <sup>+2</sup>	I	5.4	2.34	----	-0.54
Fe <sup>+2</sup>	I	0.3	3.09	0.69	-1.22
Ag <sup>+</sup>	B	16.5	3.99	-2.82	11.43
Cd <sup>+2</sup>	B	12.5	3.04	-2.04	2.61
Cu <sup>+</sup>	B	28.4	3.45	-2.3	7.77

En la Tabla 3.15, se presentan algunos valores del --- producto  $\sigma_A \sigma_B$  junto con los correspondientes valores de --  $\log K$ . Se ve que los productos  $\sigma_A \sigma_B$  están de acuerdo - con lo que dice el Principio HSAB. Combinaciones duro-duro ó blando-blando, dan números positivos y combinaciones duro-blan- do dan números negativos. Además, se aprecia una relación pro- porcional entre  $\log K$  y  $\sigma_A \sigma_B$ . Es decir, que no aparece - el término de fuerza  $S_A S_B$ . La relación se puede escribir - como:  $\log K \propto \sigma_A \sigma_B$ .

Por otro lado, no parece ser cierta la hipótesis de que existan dos parámetros  $S$  y  $\sigma$  que sean independientes uno -- del otro.

No se ve la manera de separar las propiedades utilizadas en parámetros de fuerza y blandura.

Incluso en la fig. 3.10 se han graficado  $z/r$ , como - una medida cualitativa de la fuerza, contra  $\sigma$  como medida de - dureza-blandura, como hace W.B.Jensen (59) con otros paráme--- tros relacionados con la dureza-blandura, para mostrar que se - aprecia tal separación entre un tipo de parámetro (de fuerza) - y el otro (de blandura).

- Lo obtenido concuerda con los resultados de Jensen, en -

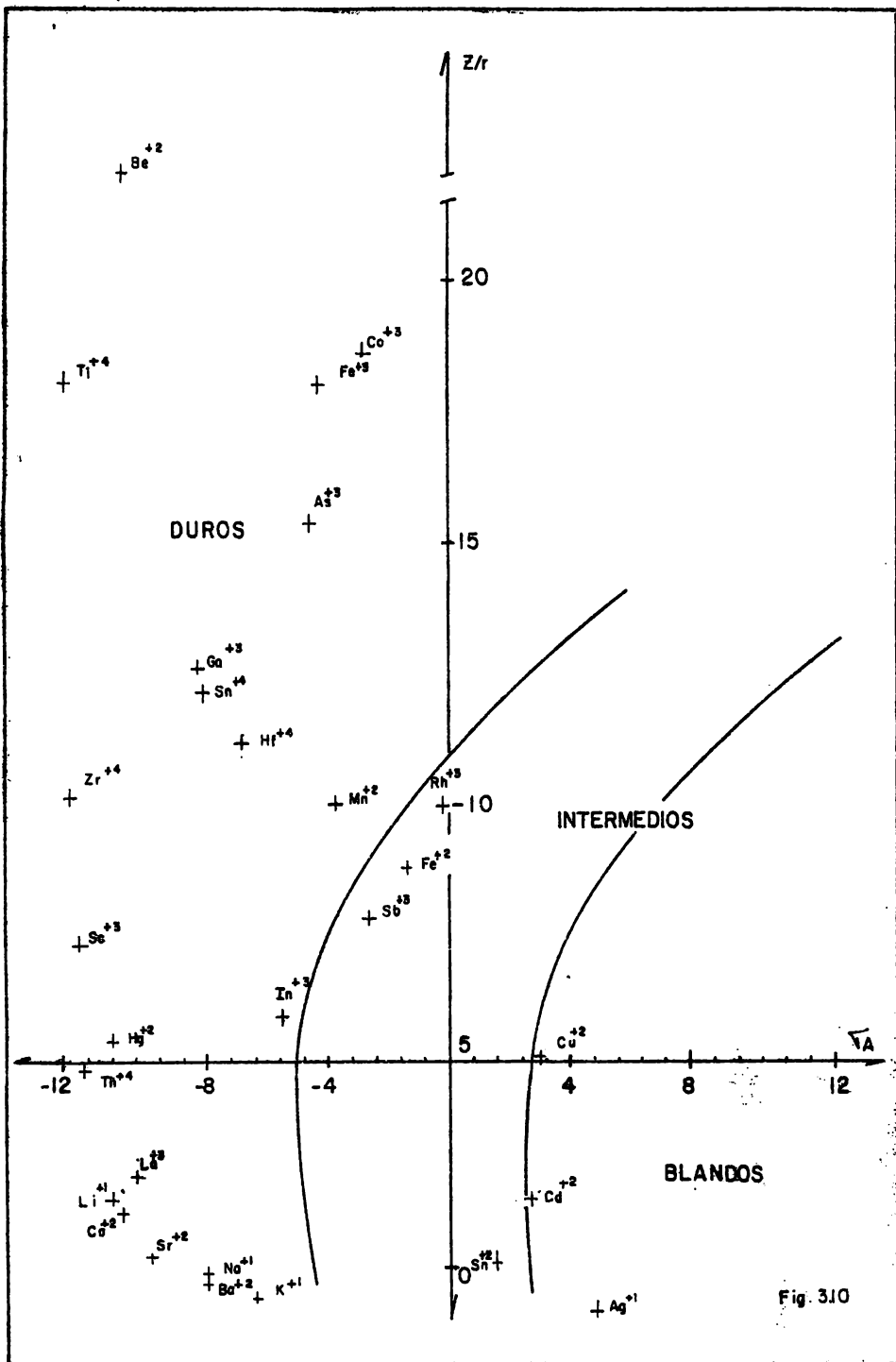


Fig. 310

el sentido de que no se puede concluir que sean propiedades independientes. Que una especie sea dura no implica que posea un bajo valor de  $z/r$ .

TABLA 3.15 Valores de  $G_A$   $G_B$  vs  $\log K$

	$G_A$ $G_B$	$\log K$ ( )
In F <sup>2+</sup>	70.51	3.78
In Cl <sup>2+</sup>	20.96	2.36
In Br <sup>2+</sup>	-3.871	2.01
In I <sup>2+</sup>	-34.17	1.64
Sn F <sup>+</sup>	-19.89	3.95
Sn Cl <sup>+</sup>	-5.91	1.15
Sn Br <sup>+</sup>	1.092	0.73
Hg F <sup>+</sup>	-100.2	1.03
Hg Cl <sup>+</sup>	-29.78	6.74
Hg Br <sup>+</sup>	5.5	8.94
Hg I <sup>+</sup>	48.57	12.87

#### IV. CONCLUSIONES.

Antes, como ya se ha expresado, la dureza-blandura se encontraba asociada a varias propiedades, pero no se podía manifestar con precisión, cuál de ellas era la más importante. Ahora, en cambio, estamos en condiciones de hacerlo. Mediante este trabajo, nos hemos dado cuenta de que la propiedad más importante en el fenómeno dureza-blandura, es el Potencial de Reducción.

Este resultado no es del todo inesperado. Los estudios realizados (14,44,48), para determinar la importancia del disolvente en la clasificación de los ácidos como duros y blandos, hacen notar que en fase gaseosa o disolventes poco polares, no se distinguen dos comportamientos para los ácidos: todos se comportan como ácidos duros. La diferencia en comportamiento se expresa, con más agudeza, con disolventes polares (constante dieléctrica alta).

Por otro lado, se ha propuesto una escala, la mayor hasta la fecha, que además, cumple con lo dicho en el Principio HSAB. Las combinaciones duro-duro y blando-blando, son más favorecidas que las combinaciones duro-blando, como se observa en los productos  $\sigma_A \sigma_B$ , los cuáles se pueden correlacionar satisfactoriamente con propiedades termodinámicas, que conduzcan a una relación del tipo  $\Delta G \propto \sigma_A \sigma_B$ .

A la luz de los resultados obtenidos, parece improbable la presencia del parámetro  $S$ , relacionado con la fuerza, dentro -- de la ecuación de Pearson.

Sólo resta por decir que la reactividad química depende de un gran número de factores (distribución electrónica, disolvente, geometría, etc.), por lo que la dureza-blandura, aún cuantificada, sólo expresará en forma parcial esta situación.

Una mejor descripción de la reactividad química requerirá incluir, en las relaciones correspondientes, un mayor número de parámetros, como lo ha expresado Drago (55) en uno de sus últimos trabajos.



## B I B L I O G R A F I A .

1. V.M. GOLDSCHMIDT, GEOCHEMISTRY, OXFORD UNIVERSITY PRESS, --  
OXFORD, (1954).
2. J. BJERRUM, CHEM. REV., 46, 381 (1950).
3. G. SCHWARZENBACH, ADV, INORG. CHEM. RADIOCHEM., 3, 257 --  
(1961).
4. S. AHRLAND, J. CHATT, AND N.R. DAVIES, Q. REV. CHEM. SOC., -  
12, 265 (1958).
5. J. O. EDWARDS, J. AM. CHEM. SOC., 76, 1540 (1954).
6. J. O. EDWARDS AND R. G. PEARSON, J. AM. CHEM. SOC., 84, 16 -  
(1962).
7. PEARSON, RALPH G. J. AMER. CHEM. SOC., 85, 3533 - 3539 -  
(1963).
8. PEARSON, RALPH G. SCIENCE, 151, 172 - 1777 (1966).
9. PEARSON, RALPH G. CHEM. BRIT., 3, 103 - 107 (1967).

10. PEARSON, RALPH G. J. CHEM. ED., 45, 581 - 587 (SEPTEMBER, 1968).
11. PEARSON, RALPH G. J. CHEM. ED. 45, 643 - 648 (OCTOBER, - 1968).
12. AHRLAND, S. STRUCTURE AND BONDING. VOL. 5 (C.K. JØRGENSEN ET AL., EDS.) PP. 118 - 149. SPRINGER -- VERLAG, NEW YORK, (1968).
13. SCHWARZENBACH, G. PURE APPL. CHEM., 24, 307 - 334 (1970).
14. WILLIAMS, R. J. P., AND J. D. HALE. STRUCTURE AND BONDING, VOL. I (C. K. JORGENSEN ET AL. EDS.) PP. 207 - 220. SPRINGER - VERLAG, NEW YORK, (1966).
15. PEARSON, RALPH G. CHEM. COMMUN., 65 - 67 (1968).
16. EVANS, ROBERT S., AND JAMES E. HUHEEY. J. INORG. NUCL. CHEM., 32, 373 - 381 (1970).
17. HUHEEY, JAMES E., AND ROBERT S. EVANS. J. INORG. NUCL. -- CHEM., 32, 383 - 390 (1970).
18. R. S. EVANS, AND J. E. HUHEEY. J. INORG. NUCL. CHEM., (1970), VOL. 32, PP. 777-793. PERGAMON PRESS.

19. JORGENSEN, C. K. STRUCTURE AND BONDING, VOL. I (C. K. JORGENSEN ET AL., EDS.) PP. 234 - 248. ----  
SPRINGER - VERLAG, NEW YORK, (1966).
20. JORGENSEN, C. K. STRUCTURE AND BONDING, VOL. 3 (C.K. JORGENSEN ET AL. EDS.) PP. 106 - 115. ----  
SPRINGER - VERLAG, NEW YORK, (1967).
21. KLOPMAN, G. J. AMER. CHEM. Soc., 90, 223 - 234 (1968).
22. J. DOUGLAS, AND P. KOLLMAN. THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY, VOL. 85, No. 19, (1981).
23. W. L. JOLLY, "THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF INORGANIC COMPOUNDS", PRENTICE - HALL, ENGLEWOOD ----  
CLIFFS, N. J., (1970).
24. JORGENSEN, C. KLIXBULL. INORG. CHEM. 3, 1201 (1964).
25. BURMEISTER, JOHN L., AND FRED BASOLO. INORG CHEM., 3, ---  
1587 - 1593 (1964).
26. A. E. CREASE AND P. LEGZDINS, J. CHEM. EDUC., 52, 499 (1975).
27. D. GIBSON, J. LEWIS AND C. OLDHAM. J. CHEM. Soc., (1955), -  
6740.

28. D. GIBSON, J. LEWIS AND C. OLDHAM. J. CHEM. SOC., A, ----  
1453 - 1456 (1966).
29. C. L. JENKINS, AND J. K. KOCHI, J. AM. CHEM. SOC., 94, 856 -  
(1972).
30. R. G. PEARSON AND J. SONGSTAD, J. AM. CHEM. SOC., 89, 1827 -  
(1967).
31. J. HINE, J. AMER. CHEM. SOC., (1963), 85, 3239.
32. HUDSON, R. F. COORD. CHEM. REV. 1, 89 - 94 (1966).
33. TEICHMAM, H., AND G. HILGETAG. ANGEW. CHEM. INTL. ED., 6, -  
1013 - 1023 (1967).
34. SAVILLE, B. ANGEW. CHEM. INTL. ED., 6, 928 - 939 (1967).
35. T. L. HO. ACADEMIC PRESS, NEW YORK, (1977).
- 36A. M. M. JONES AND H. R. CLARK. J. INORG. NUCL. CHEM., 33, ---  
413 (1971).
- 36B. H. R. CLARK AND M. M. JONES, J. AM. CHEM. SOC., 92, 316 ---  
(1970).

37. R. VGO., CHEM. IND. (LONDON), 51, 1319 (1969).
38. BURWELL, ROBERT L., JR., JOHN F. READ, KATHLEEN C. TAYLOR, -  
AND GARY L. HALLER. Z. PHYS. CHEM., 64, --  
18 - 25 (1969).
- 39A. BARCLAY, DONALD J. J. ELECTROANAL. CHEM., 19, 318 - 321 --  
(1968).
- 39B. BARCLAY, D. J., AND J. CAJA. CROAT. CHEM. ACTA., 43, -----  
221 - 228 (1971).
40. D. D. PERRIN. WILEY - INTERSCIENCE, NEW YORK, (1970).
41. BELLUCO, V., ET AL. J. AMER. CHEM. SOC., 87, 241 - 246 ----  
(1965).
42. TRAHANOVSKY, WALTERS., AND MICHAEL P. DOYLE. CHEM. COMMUN., -  
1021 (1967).
43. R. S. DRAGO AND B. WAYLAND, J. AM. CHEM. SOC., 87, 3571 -----  
(1965).
44. R. S. DRAGO, G. C. VOGEL, AND T. E. NEEDHAM, J. AM. CHEM. --  
Soc., 93, 6014 (1971).

45. R. S. DRAGO, J. CHEM. EDUC., 51, 300 (1974).
46. YINGST, AUSTIN, AND DARL H. MCDANIEL. INORG. CHEM., 6, 1067 (1967).
47. MAKOTO MISONO, E. OCHIAI, Y. SAITO AND Y. YONEDA. DEPARTMENT OF SYNTHETIC CHEMISTRY, FACULTY OF ENGINEERING, UNIVERSITY OF TOKIO, HONGO, TOKYO, -- JAPAN. J. CHEM. SOC., 85, 3533 (1963).
48. R. G. PEARSON AND R. J. MAWBY, IN V. GUTMANN. ED., HALOGEN CHEMISTRY, VOL. 3, ACADEMIC PRESS, NEW YORK, (1967), PP. 55 - 84.
49. AHRLAND, S. CHEM. PHYS. LEFT., 2, 303 - 306 (1968).
50. MISONO, MAKOTO AND YASUKAZU SAITO. BULL. CHEM. SOC. JAP., - 43, 3680 - 3684 (1970).
51. A. P. MARKS AND R. S. DRAGO, J. AM. CHEM. SOC., 97, 3324 --- (1975).
52. A. P. MARKS AND R. S. DRAGO, INORG. CHEM., 15, 1800 (1976).
53. PASHUPATI P. SINGH, LALLAM P. PATHAK, AND SHARAD K. SRIVASTAVA. J. INORG. CHEM. VOL. 42, PP 533 - 539.

54. P. P. SINGH, S. K. SRIVASTAVA, AND A. K. SRIVASTAVA, J. ----  
INORG. CHEM. VOL. 42, PP. 521 - 532.
55. M. K. KROEGER AND R. S. DRAGO. J. AM. CHEM. SOC., (1981), -  
103 , 3250 - 3262.
56. C. DUBOC. BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE. (1970).  
No. 5.
57. C. K. JORGENSEN. CURRENT TOPICS IN CHEMISTRY. (JULY 1974).
58. R. G. PEARSON: "HARD AND SOFT ACIDS AND BASES". ED., DOWDEN,  
HUTCHINSON AND ROSS, STROUDSBURG, PA., (1973).
59. W. B. JENSEN: "THE LEWIS ACID-BASE CONCEPTS. AN OVERVIEW" -  
JOHN WILEY NEW YORK (1980) CAPS. 7 Y 8.
60. M. R. SPIEGEL. "ESTADISTICA" MCGRAW - HILL (1970). CAPS. 14  
Y 15.
61. N. H. NIE. ET AL.: "STATISTICAL PACKAGE FOR THE SOCIAL ----  
SCIENCES" 2ND. ED. MCGRAW - HILL. (1975).-  
CAP. 20.