

II. Objeciones formuladas a la expresión de la reacción en pR

Por el Dr. DOMINGO GIRIBALDO

DIRECTOR DEL INSTITUTO DE QUÍMICA DE LA FACULTAD DE QUÍMICA Y FARMACIA Y
PROFESOR DE ELECTROQUÍMICA DE LA MISMA FACULTAD

La expresión de la reacción en pR, propuesta por mí en el año 1924, no ha sido adoptada todavía definitivamente, a pesar de que fué acogida favorablemente por la mayoría de los investigadores, quienes han reconocido que es la más racional de todas las presentadas hasta ahora. Esta demora en su adopción es de lamentarse, porque se priva así a la ciencia, sin razón válida alguna que lo justifique, de una contribución que viene a aclarar y concretar un concepto científico que no tenía antes su expresión adecuada.

De acuerdo con ideas recibidas, se había admitido hasta ahora que basta con la expresión de la concentración del ión hidrógeno para determinar la reacción de un medio acuoso. Pero la verdadera reacción de un medio de esta clase no depende sólo de la concentración de dicho ión, sino también de la concentración del ión hidróxilo. Si el producto de ambas concentraciones fuese una constante independiente de la temperatura y de la composición del medio, bastaría con el pH, o con el pOH, para expresar correctamente la verdadera reacción; pero como no sucede así, la reacción que corresponde a cada valor de pH, o de pOH, depende de la temperatura y, en menor grado, de la composición de la solución.

Contrariamente a lo que algunos han creído, el pR no fué propuesto para reemplazar el pH en todas sus aplicaciones, sino solamente en la acepción de expresión de la reacción. El pH y el pR corresponden a dos conceptos distintos, perfectamente definidos ambos. El primero sirve para expresar la concentración del ión hidrógeno, siendo irreemplazable en esta acepción, y el segundo sirve para ex-

presar, en lugar del pH, la verdadera reacción de los medios acuosos.

La expresión de la reacción en pR está destinada a prevalecer, porque es lógica y porque es más racional que la expresión en pH. Estos dos símbolos no se excluyen, sino que, por el contrario se complementan. La adopción del pR no puede traer confusión alguna en el porvenir, pues todos los valores de pH acumulados por la literatura científica conservarán su valor como expresión de la concentración del ión hidrógeno. El único cambio que se producirá será el de que junto al pH habrá que poner cuando se desee expresar la reacción de un medio acuoso, el valor del pR correspondiente.

Se le atribuye al pR el inconveniente de tener por base el punto neutro, punto al cual se le quiere negar importancia en la idea de hacer de la acidez y de la alcalinidad una sola función continua, tal como resulta de la variación de la concentración del ión hidrógeno en un medio que pasa por todos los grados de la acidez a la alcalinidad.

También se le atribuye al pR el inconveniente de estar bajo la dependencia de la temperatura, dado que en el cálculo de su valor interviene la constante de ionización del agua, cuyo valor cambia con la temperatura.

En mis trabajos intitulados: "Importancia del punto neutro en la expresión de la reacción" y "El pH, el pR y la temperatura", dejo demostrada la falta de fundamento de tales objeciones.

Por último, se dice del pR que no se presta para ser introducido en las ecuaciones de equilibrios ácido-base. Esta objeción es, a mi juicio, la más grave de todas, porque de ser fundada bastaría para quitarle al pR todo valor científico. Pero, debemos apresurarnos a manifestarlo, ella carece en absoluto de fundamento. El pR se presta mejor que el pH para ser introducido en todos los equilibrios donde interviene la reacción del medio. En esta aplicación, el pR conduce a ecuaciones de equilibrio más completas y muchas veces más sencillas que el pH, como se demuestra en nuestros estudios sobre las curvas de disociación de los ácidos, bases y anfólitos; sobre el cálculo de la reacción de las disoluciones acuosas de los ácidos, bases, anfólitos y sales hidrolizables puros; sobre la influencia de la temperatura sobre la reacción de dichas disoluciones; sobre acción de la temperatura sobre

las curvas de neutralización; sobre influencia de la temperatura sobre el corrimiento de la zona de viraje de los indicadores coloreados; sobre el cálculo de la constante de los indicadores a distintas temperaturas, y sobre influencia de la temperatura sobre la reacción de la sangre.

Expongo a continuación un resumen de las objeciones formuladas contra el pR por I. M. Kolthoff y por W. M. Clark, ya que los reparos hechos a este símbolo por los demás investigadores coinciden, en todo o en parte, con los de esos dos sabios.

I. M. Kolthoff se ha ocupado de mi notación en un trabajo intitulado: "Der Ausdruck für die Reaktion von wässerigen Lösungen", publicado en la "Biochemische Zeitschrift", tomo 169, página 490, año 1926; en su obra: "Säure-Basen Indikatoren", 4.ª edición, Berlín, J. Springer, 1932, y en la publicada en colaboración con N. H. Furman, intitulada "Indicators", Nueva York, J. Wiley & Sons, 1926. Sus observaciones se pueden resumir como sigue:

1. — D. Giribaldo atribuye una gran importancia al hecho de que según la nueva notación el verdadero punto neutro es realmente cero, la reacción ácida es positiva y la alcalina negativa. En contestación debo hacer la observación de que el punto neutro no tiene valor alguno para la Biología ni para las ciencias aplicadas. Muy a menudo se le atribuye al $pH = pOH = 7$ un significado especial, lo que sólo es cierto para el agua absolutamente pura, debido a que en ella la reacción es regida por la disociación.

2. — Un grave inconveniente de esta forma de expresión lo hallo yo en el hecho de que la escala de la reacción varía con la temperatura, dado que la constante de ionización del agua cambia con ésta. Además, como aún para la misma temperatura, se hallan en los libros valores distintos de K_w , puede resultar que dos autores distintos empleen escalas diferentes para la misma temperatura.

3. — Otra desventaja del pR está en el hecho de que con él no se pueden hacer nunca derivaciones matemáticas o cálculos matemáticos. En todo cálculo físico-químico es necesario recurrir siempre a la concentración iónica.

I. M. Kolthoff concluye recomendando la conservación del uso del pH para expresar la reacción, y lo hace en los términos siguientes:

"En conclusión, me permito recomendar expresamente conservar la notación Sørensen y no introducir ninguna otra forma de expresión de la reacción. La expresión de la reacción en pH ha sido adoptada en general y con razón. Yo opino que es imposible reemplazar esa expresión por otra que le equivalga, pues sólo el pH da una medida directa de la acidez real. El pH tiene, entre otras las ventajas siguientes :

"1. Posee un significado real y actual, pues da inmediatamente una expresión de la concentración del ión hidrógeno.

"2. El valor del pH es independiente de la temperatura.

"3. En todos los problemas en los cuales se estudia la influencia de la concentración del ión hidrógeno, se puede emplear inmediatamente el valor de pH en las consideraciones matemáticas".

W. M. Clark, en la tercera edición de su ya clásico tratado intitulado: "The Determination of Hydrogen Ions" y en su trabajo: "Reply to Werry and Adam's Article on methods of stanting acidity" publicado en el "Journal of Washington Academy of Sciences", tomo II, año 1921, página 199, al rebatir las expresiones propuestas, incluso la mía, para reemplazar el pH, dice, en resumen, lo siguiente :

"1. El investigador que emplea los valores del pH para cualquier región de la reacción, incluso aquella que llamamos, en virtud de otras consideraciones, región alcalina, puede ver fácilmente el significado físico y experimental de esos valores.

"2. Desde que la escala del pH no tiene cambio alguno de signos ni alteración de su continuidad en el punto neutro, da al investigador una idea correcta respecto de la continuidad del equilibrio de un sistema ácido-base a uno y otro lado de dicho punto, el que sólo se toma en consideración en el cálculo de ciertos valores teóricos".

"3. La variabilidad del valor de la constante de ionización del agua con la temperatura, constituye una de las muchas razones que inducen a evitar algunas de las expresiones que se han propuesto en sustitución del pH y en las que se incluye el valor de dicha constante".