

EL CLORO: EL SEGUNDO NO METAL CON NOMBRE DE COLOR

Antes de comentar las circunstancias que motivaron su nombre, debemos hacer referencia a su progenitor; el ácido clorhídrico, puesto que todo surge de él.

La primera referencia que se tiene de este ácido es indirecta, a través de "Extractos hechos por un filósofo cristiano anónimo", que toma los escritos de Myriam, la judía. Ésta dice:

"Hay dos combinaciones, una llamada leucosis, por la cual se blanquea, y otra xanthosis, que amarillea. Una se hace por trituración, la otra por calcinación. Sólo se tritura en la casa sagrada, allí se efectúa la disolución y el poso. Combinad juntos el "hombre y la mujer" y encontraréis lo que buscáis. No inquietaros en saber si se producirá fuego. Las dos combinaciones producen muchas sustancias como el agua de salmuera, el agua divina incorruptible, el agua del vinagre, el AGUA DEL ÁCIDO DE SAL MARINA¹...."

Este escrito, realizado en griego, como todos los procedentes de María la Judía, es indirecto. La mayoría fueron trasladados por Zósimo, en el siglo III a IV d. C. Tampoco se puede encasillar con exactitud a esta mujer, una de las primeras químicas que han existido, en una determinada época, situada generalmente en el siglo I d. C. aunque algunos investigadores la identifican sin embargo con la hermana de Moisés². Su nombre ha pasado a la historia a través de los múltiples aparatos de laboratorio que diseñó, especialmente el llamado "baño de maría", nombre propuesto en el siglo XIV por el conocido alquimista Arnaldo de Vilanova, para el baño de agua³.

En el siglo XV, Basilio Valentino reconoció que haciendo reaccionar **SAL MARINA** con **VITRIOLO MARCIAL**⁴ producía en la reacción un líquido que quemaba y que por eso llamó **AQUA CÁUSTICA** (también lo denomina **SAL ENIXUM**). Así mismo se liberaba un espíritu que por su procedencia nombra como **SPÍRITUS SALIS ACIDOS**. El término **CÁUSTICA** del latín **CÁUSTICUS** que procede del griego **KAUSTICOS** (καυστικός, que lo hace de χαίω, quemar), indica que la disolución formada quemaba, seguramente por exceso de ácido o base disuelta, mientras que el espíritu o gas desprendido, fácilmente se identifica actualmente con el cloruro de hidrógeno. Naturalmente debemos tomar todos los escritos de Valentino con ciertas reservas.

A principios del XVII, el belga Van Helmont, que había desarrollado grandes técnicas en la obtención de aires, espíritus o flatus, que va a llamar gases, habla en su "Ortus medicinae", editada en 1658, de la

1 El término sal, es una de las palabras más antiguas, tanto el letón s-ls, como el checoslovaco sol/, el polaco sól y el ruso sol', el armenio al, así como el viejo inglés salt, el viejo alemán saltz e incluso el tocario s-le, derivan de la raíz indoeuropea *sal, con el significado actual. Esta raíz, está íntimamente emparentada con los términos empleados en la denominación de mar, que en sánscrito es sal-ilá, como algo que sale de él, por la acción del sol. Lo mismo podríamos decir del acidus latino, de la raíz indoeuropea *ak, pico punta, emparentada con la *sker del silicio. Sin embargo en chino es SHIO, representándose con un ideograma que incluye el significativo de la tierra, el de la boca (un rectángulo), y el de plato, puesto que la sal es el único mineral que se come. En vascuence es gatz. Incorrectamente algunos lingüistas hacen derivar el castellano sal, del latín sal, salis, que a su vez saldría de exsilir (crepitar, saltar), procedente la raíz indoeuropea *sel (saltar), basándose en la propiedad del compuesto al ser colocado sobre brasas. Evidentemente no parece lógica esta afirmación.

2 En 1666, aparece la referencia a ello, en el texto publicado por la francesa Marie Meurdrac, "La Chymie charitable et faciles en faveur des dames".

3 Realmente en la actualidad, el baño de maría no es un baño de agua como originalmente se propuso, sino de vapor de agua. El baño de maría fue el procedimiento alquímico más empleado; llegó a tener ocho símbolos distintos.

4 También se le llama VITRIOLO VERDE o VITRIOLO DE MARTE. El término marcial o marte hace referencia al hierro, identificado con ese planeta y con el dios de la guerra (las armas eran de hierro), y los vitriolos (de vitrio y oleo) son los sulfatos de metales pesados que por calefacción producen aceites (ácido sulfúrico, de apariencia oleosa) pero en cambio cristalizaban formando bellos cristales (vitrum, vidrio). Los vitriolos ya aparecen en los escritos de Rhases (900 d. C.), sin embargo quizá sean anteriores pues el término se puede leer en las "Compositio lucensis" datadas en el VIII d. C.

preparación del "gaz du sel", que consigue mezclando en un recipiente, agua fuerte (ácido nítrico) y sal marina o sal amoníaco. Explica: *"Se produce, aun en frío, un gas que hace estallar el recipiente"*.

A mediados del mismo siglo, Glauber repite la reacción de Valentino entre la **SAL MARINA** y el **OLEUM FUERTE DE VITRIOLO**. Al producto obtenido lo llama **SAL DE GLAUBER** e incluso **SAL MIRABILE** (sal milagrosa), pues *"hasta le había curado de un tifus"*, y al gas producido que le hacía llorar los ojos, **ESPÍRITU DE LA SAL RECTIFICADO**, por su procedencia y por su carácter, **ÁCIDO DE GLAUBER**. En esta reacción, aunque parece la misma que narra Valentino, también se hace referencia a la formación de sulfato sódico que no es más que la **SAL DE GLAUBER**⁵.

La reacción será estudiada por Bergman, Scheele, Mourveau y Lavoisier, los cuales suponen que el ácido marino que no podían descomponer estaba formado por una base acidificable y oxígeno. A la base desconocida la llaman **BASE MURIÁTICA** o **RADICAL MURIÁTICO** que toma el nombre de la palabra latina **MURIA** aplicada anteriormente a la sal marina. Así aparece una nueva denominación para el **ÁCIDO MARINO**: **ÁCIDO MURIÁTICO**, denominación que permaneció por lo menos ciento cincuenta años en el mundo de la Química, y que todavía se puede leer en los textos de principios de siglo XX. Precisamente poco tiempo antes de dicha identificación, Linneo, en 1758, había aplicado el término **MÚREX**, a determinados moluscos marinos muy solicitados desde tiempos remotos, pues de ellos se había extraído la púrpura, colorante y color, signo de majestad, cantada por Homero, y asociada al comercio fenicio del mediterráneo, aunque fuera usada y conocida inicialmente por los egipcios, con el nombre de **ZAY**.

La idea sobre el **ÁCIDO MURIÁTICO** durante todo el siglo XVIII era que tenía oxígeno. Así lo explica Lavoisier en su Tratado Elemental de Química:

*"Hay sustancias que tienen tal afinidad por el oxígeno y la propiedad de oxigenarse a temperatura tan baja que no las vemos más que en el estado de oxigenación. Tal es el **ÁCIDO MURIÁTICO** al que ni el arte ni la naturaleza pueden descomponer y que siempre se nos presenta en estado de ácido"*.

Sin embargo hace una distinción curiosa, ya que al espíritu fumante que se obtiene mediante la reacción de Glauber (actualmente cloruro de hidrógeno), lo nombra como **ÁCIDO MURIATOSO** porque no estaba tan saturado de oxígeno que no pudiera admitir más, mientras que a la disolución formada, **ÁCIDO MURIÁTICO** (actualmente ácido clorhídrico). Lavoisier en su nomenclatura sistemática, suponía a este ácido en el tercer grado de oxigenación del radical muriático, tal como el sulfúrico, el fosfórico y el carbónico de sus respectivos radicales. Esta creencia, por la mucha influencia que tuvo el Tratado Elemental de Química en las generaciones posteriores, perduró bastante tiempo. A finales del siglo, William Henry, llega a obtener hidrógeno por descarga eléctrica a través de una disolución del "ácido marino", por lo que dedujo que al proceder del agua, ésta sería uno de los constituyentes del ácido mencionado.

El cloro va a ser descubierto por Scheele en 1774 en la misma investigación que motivó el hallazgo del manganeso. Trabajaba con **MAGNESIA NIGRA** o **MANGANISA** (posteriormente pirolusita MnO_2), procedente de España, que hace reaccionar con **ÁCIDO MARINO**.

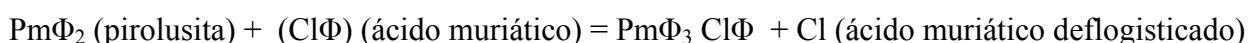
Explica así la reacción:

"Vertí una onza de ácido muriático sobre media onza de magnesia negra en polvo. Una hora después, observé que la mezcla al enfriarla se coloreaba de amarillo. Al calentarla se produce un fuerte olor a agua regia. Para comprender mejor el fenómeno, me serví del procedimiento siguiente: até una vejiga al cuello del cuerno que contenía la mezcla. Mientras la mezcla

⁵ Glauber hizo la reacción con carácter general, destilando el espíritu de la sal sobre cales metálicas (cadmia y herrumbre del hierro) obteniendo un espíritu con color amarillo que sale del recipiente y que disuelve metales y minerales, al que llama "aceite o espíritu de la sal rectificado"

burbujeaba, la vejiga se inflaba. Cuando dejó de burbujear, separé la vejiga. Estaba teñida de amarillo por el cuerpo aeriforme que contenía, exactamente como lo hubiera hecho el agua regia. Este cuerpo no es aire fijo; su olor excesivamente fuerte y penetrante afecta singularmente a las narices y los pulmones. Ciertamente lo tomaría por el vapor que se desprende del agua regia calentada. Cualquiera que pretenda conocer la naturaleza de este cuerpo deberá estudiar el estado del fluido elástico".

Al gas que oprime los pulmones le llama **ACIDO MARINO DEFLOGISTICADO** por su procedencia y posteriormente **ÁCIDO MURIÁTICO DEFLOGISTICADO** pues no servía para la combustión. Esta reacción sería formulada más tarde por el propio Scheele, que había preparado el ácido permangánico Pm y supuesto, que la pirolusita era un estado de aquél con flogisto Φ , de la siguiente manera :



La reacción será explicada posteriormente por Lavoisier que mantiene la creencia de que a través de metales como el manganeso, el plomo y el mercurio se le obligaba al ácido muriático a tomar oxígeno, y que por lo tanto, el ácido obtenido debería llamarse tal como en el tercer nivel de oxigenación, pero con el adjetivo **OXIGENADO**, proponiéndole por lo tanto como **ÁCIDO MURIÁTICO OXIGENADO**⁶. Es evidente que la descripción que hace Lavoisier corresponde al cloro, que supone derivado de un nuevo elemento denominado **MURIO**.

Poco tiempo después Claudio Luis Berthollet, descubrirá la propiedad decolorante de las disoluciones de **ÁCIDO MURIÁTICO OXIGENADO** y montará la primera fábrica de limpieza, decoloración y blanqueo⁷.

Todavía a principios del siglo XIX, Berzelius mantuvo que el compuesto era un ácido, dadas sus características sofocantes y picantes, formado por un radical desconocido que llamó **MURIUM** o **MURIATUM**, con el oxígeno. En esta época se sostenía la idea de que su unión con éste era tan fuerte que no se le podía descomponer, y que por lo tanto se trataba de una combinación química y nunca de un elemento.

Davy, razona así, "*si el gas ácido oximuriático, está compuesto de ácido muriático y oxígeno, como proponía la escuela de Lavoisier, el carbón reaccionará con el oxígeno liberando al ácido muriático*". Al no producirse la reacción, descarta la existencia del oxígeno. Por otra parte, el potasio reacciona con aquel ácido, produciendo la sal seca (KCl) y cuando el ácido oximuriático lo hace con el fósforo, se obtiene una mezcla de compuestos de fósforo, entre ellos un teórico oximuriato de fósforo, que reacciona en caliente con el oxígeno para formar óxido fosfórico. Por eso razona "*Si existiese oxígeno en el supuesto oximuriato de fósforo no habría razón para que esta reacción se produjera*". Con todo ello demuestra que el ácido muriático estaba compuesto de oximuriático e hidrógeno, y que aquél no era un compuesto sino un nuevo elemento al que llama por su color, **CHLORINE** o **GAS CLÓRICO**, procedente del griego **CHLOROS** (χλωρός, verde claro). De esta forma, añade "*Aunque se descubra*

6 Lo explica así Lavoisier: "El ácido muriático al igual que el ácido del azufre y varios otros es susceptible de distintos grados de oxigenación pero el exceso de oxígeno produce el efecto contrario. La adición de oxígeno lo hace más volátil, de olor más penetrante, menos miscible en agua y su acidez disminuye. En principio estuvimos tentados de expresar estos dos grados de saturación tal como hicimos con el azufre, esto es variando las terminaciones y hubiéramos llamado **ÁCIDO MURIATOSO** al menos saturado, pero hemos pensado que este ácido merecía una excepción al no conocerse en Química ningún ejemplo que mostrase los mismos resultados particulares, contentándonos con llamarlo **ÁCIDO MURIÁTICO OXIGENADO** que sólo puede existir cuando está libre y al igual que el precedente, en estado gaseoso".

7 Berthollet, que seguía plenamente las teorías de Lavoisier, explica así la reacción anterior: "*Es por tanto el aire vital de la manganesa que está combinado con el ácido marino, el causante de la formación del ácido marino deflogisticado, el cual está formado evidentemente por combinación del aire vital con ácidos marinos, pero en él el aire vital se encuentra privado de una parte del principio de elasticidad y se adhiere tan débilmente al ácido marino que basta la acción de la luz para deshacerlos rápidamente, teniendo la luz una afinidad para su base, mayor que la que tiene el ácido marino*". La propiedad decolorante correspondería realmente al ácido hipocloroso, desconocido como tal en aquel tiempo, producido por la dismutación de cloro en disoluciones acuosas alcalinas.

que es un compuesto y que contiene oxígeno, el nombre no induce a error, por lo que no tendría que cambiarse". Todo ello lo presenta en una sesión de la Royal Society de Londres, el 15 de noviembre de 1810. Dos años después, el francés Gay Lussac, propone modificar el nombre a **CLORE**, del que derivarán el español **CLORO** y el alemán **CHLOR** y su símbolo en el sistema periódico. En las lenguas bálticas y eslavicas, se conserva dicho nombre, así en polaco y checoslovaco es **CHLÓR**, mientras que en serbocroata y ruso es **KLOR**, e incluso **HLOR**. En chino es **LU**, representándose por un ideograma en el que se indica su carácter gaseoso y el de olor picante.

A pesar de todo lo dicho, el mundo científico tardó en admitir las ideas de Davy, no porque el oximuriático no tuviera oxígeno y fuera un elemento, sino porque surgía una sustancia con principio acidificante que no lo tenía. Sólo cuando se encontraron otros ácidos como el prúsico (HCN), o los derivados del bromo (HBr), se aceptaría la teoría de Davy, que en su época era revolucionaria, por que implicaba que el cloro tenía características semejantes al oxígeno. Incluso Berzelius, uno de sus opositores más célebres, sería su más arduo defensor. Vemos pues los avatares que sufrió el elemento hasta que se determinó que sí lo era y no un simple ácido.

¿Por qué se creyó durante tanto tiempo que el cloro era un ácido? Se ha dicho que por sus propiedades sofocantes y sobre todo porque picaba los ojos (sería la base de los gases lacrimógenos al cabo del tiempo), y eso lo hacía fundamentalmente por su tendencia a "buscar agua", en la que es muy soluble.

El hombre presenta en sus mucosas bucales y en el humor acuoso de los ojos, la mayor concentración externa de agua, por eso provoca con la excitación de las glándulas lacrimales, el lagrimeo que es lo que esencialmente busca; la forma de disolverse y diluirse. Al disolverse en el agua sufre por otra parte una dismutación, en HCl totalmente dissociado ($\text{Cl}^- + \text{H}^+$) y HClO (que se disocia parcialmente por ser un ácido débil), sin embargo el pH no es ácido (lás lágrimas cuyo contenido en agua es del 90%, tienen un pH entre 6 y 8. El picor se debe a que este cloro también es capaz de clorar determinadas proteínas que existen disueltas (31mg/100ml), en el humor acuoso, produciendo compuestos que excitan las glándulas lacrimales, y producen agua, como reacción lógica para aumentar la dilución y evitar la toxicidad.

Es realmente curioso, que el flúor sea incoloro, mientras que el cloro lo es verdoso, el bromo rojizo y el yodo, violeta. ¿Cómo es posible tanta diferencia de colores (lo que en algunos casos motivó su nombre), para elementos como la misma constitución electrónica?

La estructura electrónica molecular de todos ellos, según la T.O.M. contempla un H.O.M.O, que es un orbital π_p antienlazante (*), con dos electrones. Todas las moléculas tienen un orden de enlace 1, que corresponde a un enlace σ . Sin embargo en la molécula de Cl_2 , el π_{3p}^* , tiene una energía no tan próxima a la del L.U.M.O. que se elabora con los O.A. 3d, y de esta forma los electrones se excitan absorbiendo luz en el violeta. La diferencia energética entre H.O.M.O y L.U.M.O va disminuyendo progresivamente al pasar al bromo y al yodo, con lo cual la energía absorbida es menor, la frecuencia de la luz complementaria emitida, mayor, pasando a tener colores más oscuros, y terminado en el violeta. El flúor será incoloro, al no disponer de orbitales moleculares 3d vacíos a los que puedan saltar los electrones excitado.

