

ANALES
DE LA
UNIVERSIDAD CENTRAL

E. ALBAN MESTANZA

X SOBRE LA FORMACION DE SALES COMPLEJAS INTERIORES

CON ACIDOS FENOLICOS



(Continuación)

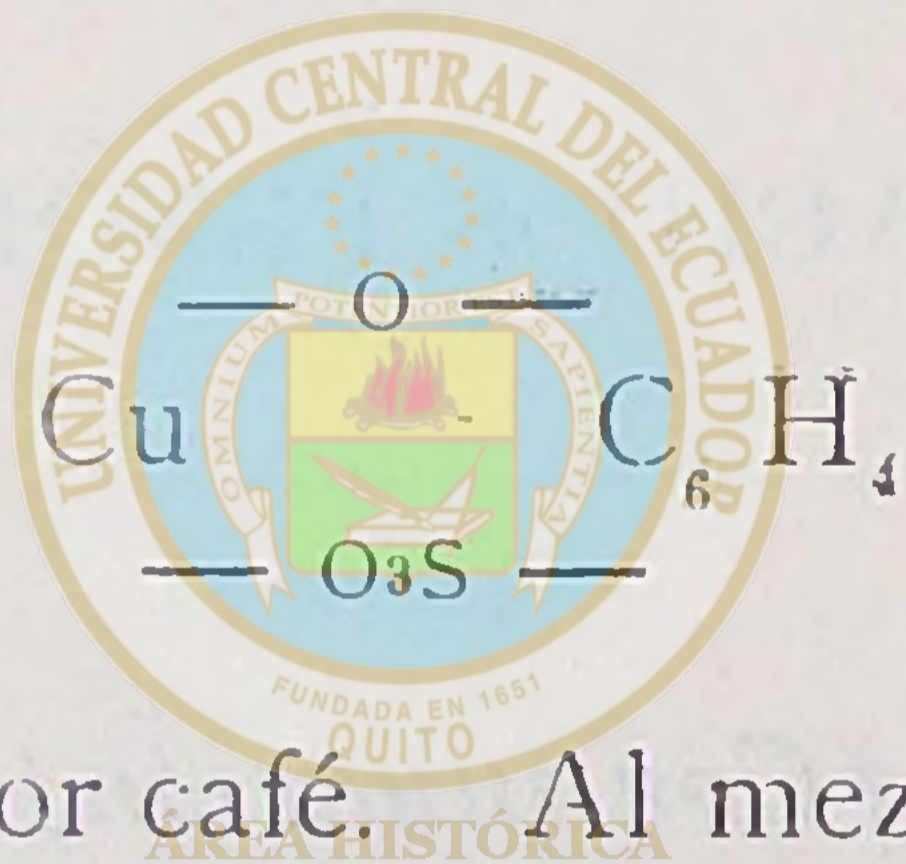
DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL

Después de estas consideraciones sobre la formación de sales complejas interiores de los ácidos oxicarbónicos, todavía vamos a exponer los estudios de H. Ley (1) en orden a las sales de cobre de los ácidos fenolcarbónicos y fenolsulfónicos, respectivamente. Era de esperarse que estas combinaciones, especialmente la del salicilato de cobre, se considerasen como sales complejas interiores; más, las determinaciones del pe-

(1) H. Ley und O. Erler, Zeitschi f. anorg. Chem. 56, 401 (1908).

so molecular, mediante el descenso del punto de congelación, así como también la medición de la conductibilidad y la concentración de los iones de cobre mediante las cadenas de concentración, han demostrado que la sal de cobre del ácido fenol - orto—sulfónico no se comporta de manera muy diferente del bencensulfónico de cobre.

Como el ácido bencensulfónico no puede formar sal compleja interior, tampoco es posible la formación de esta sal con el fenol-orto-sulfonato de cobre, según las razones ya expuestas. Es verdad que la sal de cobre del ácido fenol-orto-sulfónico posee un color anormal verde amarillo; pero este fenómeno se explica fácilmente por el hecho de que esa sal tiene una fuerte tendencia a pasar a sal básica:



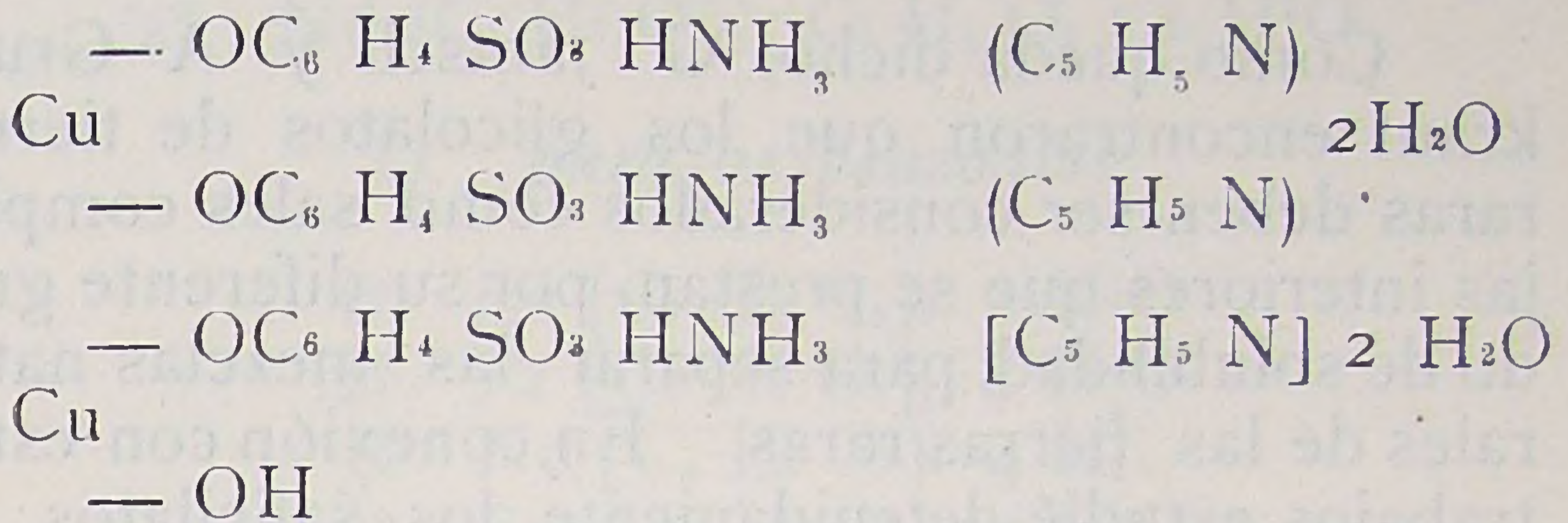
notable por su color café. Al mezclar esta sal básica de cobre, café, con la sal normal de color azul, resulta un color verde amarillo característico.

Con el salicilato de cobre se ha observado fenómeno semejante.

El para-fenolsulfonato de cobre presenta, cuando disuelto, el color normal de las sales de cobre de ácidos fuertes; y al añadirle hidrato de sodio, se precipita el cobre en forma de hidrato, lo que manifiesta que el para-fenolsulfonato de cobre es sal completamente normal. La sal del ácido para-oxibenzoico no pudo ser examinada, debido a su muy poca solubilidad.

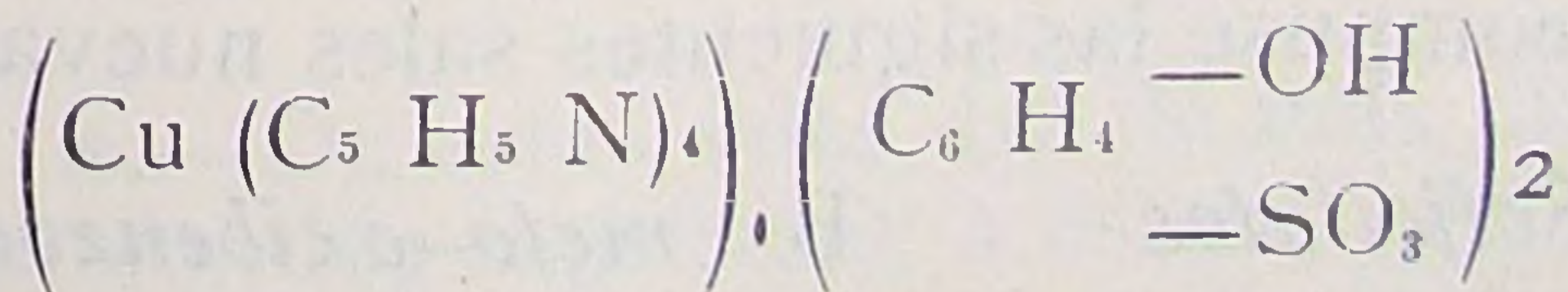
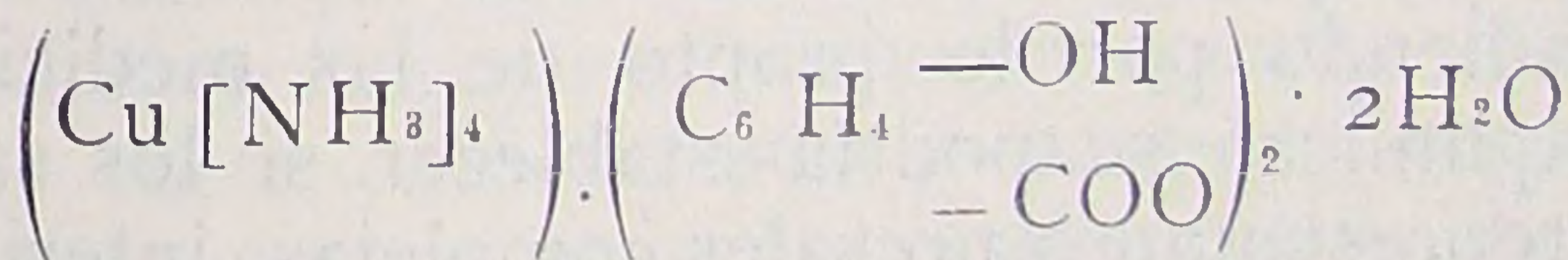
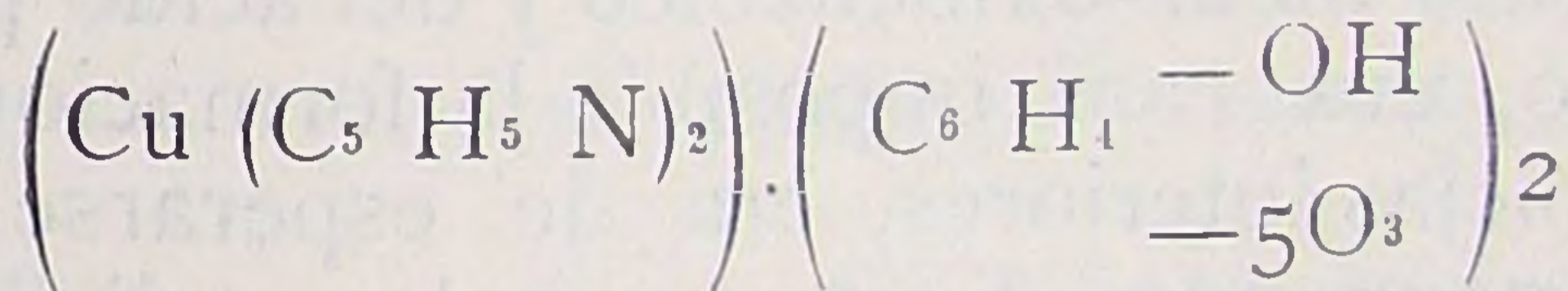
Como interesante, hay que mencionar la influencia que ejerce el amoníaco o piridina sobre

las sales de cobre de la serie *orto*, pues con ellas forman sales complejas verdosas de amonio o piridina, respectivamente, en las cuales el cobre queda ligado al oxígeno del grupo oxhidrilo. Esta clase de combinaciones hay que formularlas de la manera siguiente:



Las sales de la serie *para* se comportan de manera distinta.

Cuando actúa sobre ellas el amoniaco o piridina, se forman amoniacatos normales, o, respectivamente, productos de adición de la piridina



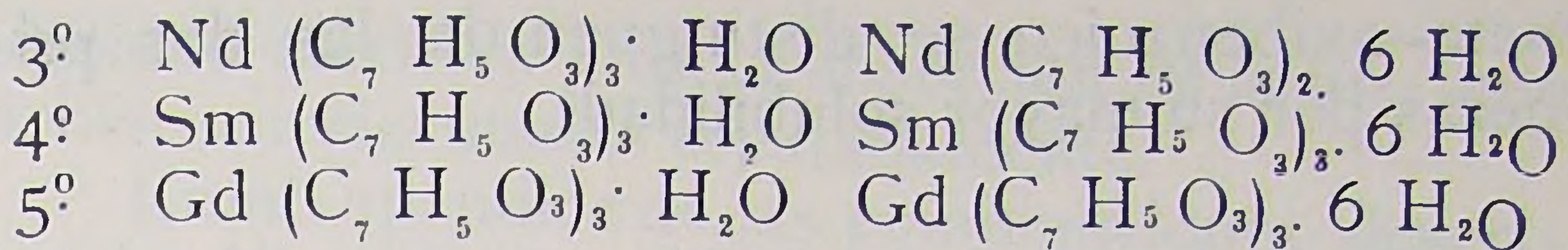
La explicación de este comportamiento distinto del de las sales de cobre del ácido orto-fe-

noícarbónico y del ácido orto-fenolsulfónico, comparadas con las del ácido para-fenolcarbónico, se encuentra según H. Ley y O Erler, en el diverso carácter electroquímico de los dos ácidos isómeros.

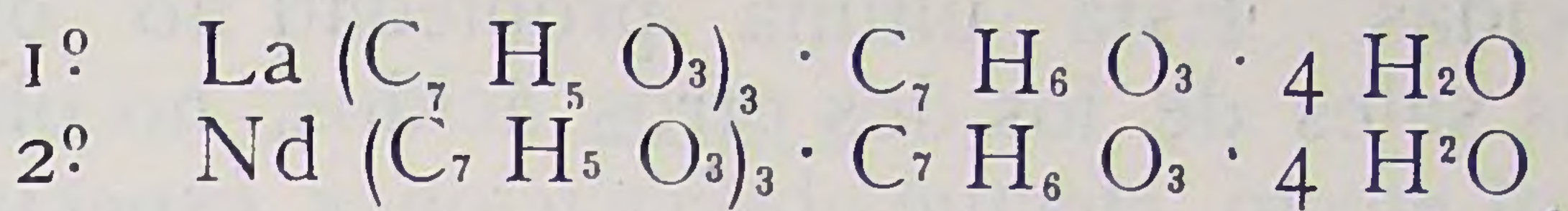
Como queda dicho, G. Jantsch y A Grunkraut encontraron que los glicolatos de tierras raras deben ser considerados como sales complejas interiores que se prestan, por su diferente grado de solubilidad, para separar las mezclas naturales de las tierras raras. En conexión con estos trabajos estudié detenidamente los salicilatos de las tierras raras, pues no me pareció imposible que también estas sales, de difícil solubilidad, pudieran ser aplicables para separaciones y tuviéramos en ellas sales complejas interiores.

Hice este estudio, primeramente, formando los salicilatos del mayor número posible de elementos de tierras raras y comparando éstas con las sales respectivas del ácido metaoxibenzoico y del para-oxibenzoico. Ya que, tratándose de las sales del ácido meta-oxibenzoico y del ácido para-oxibenzoico, era casi imposible la formación de sales complejas interiores, era de esperarse que, por la comparación directa con los salicilatos, prescindiendo por lo pronto de las mediciones físico-químicas, se podría establecer si los salicilatos representan o no sales complejas interiores. A este fin compuse las siguientes sales nuevas:

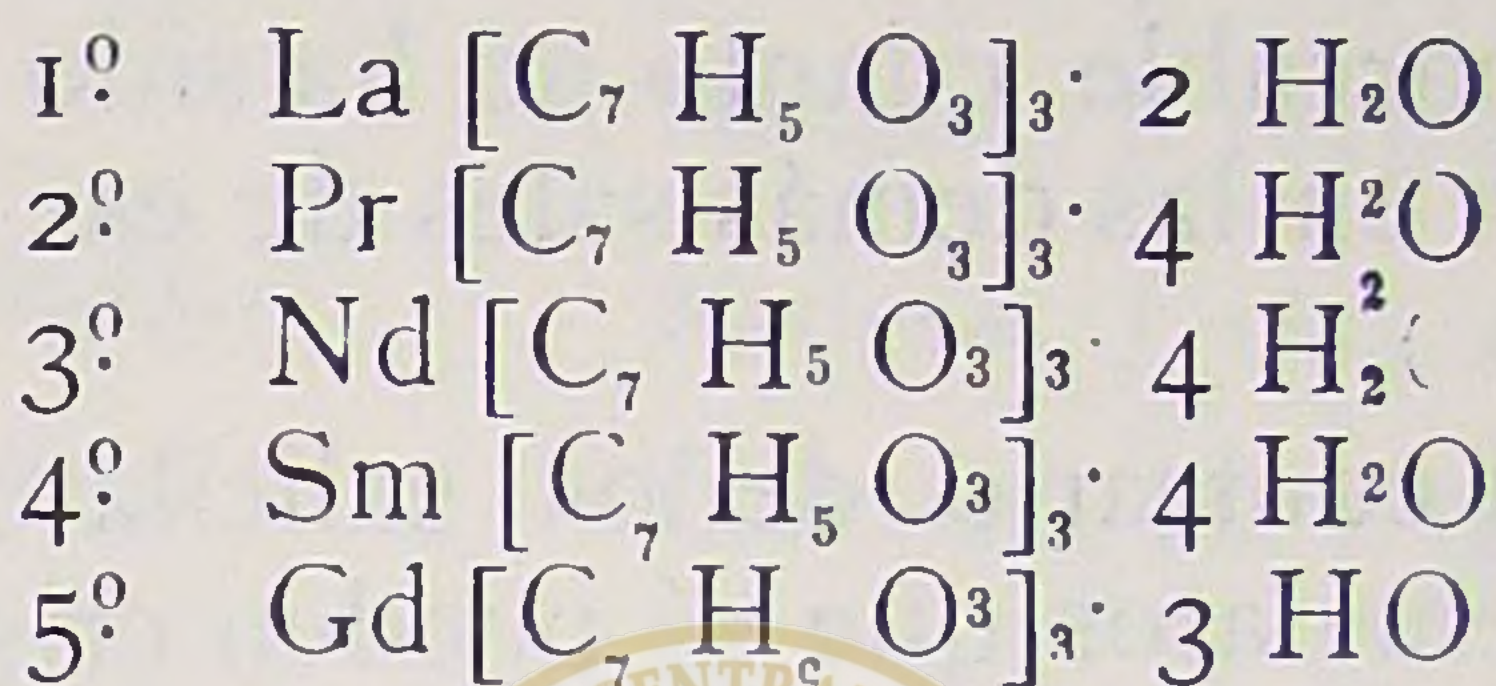
A. <i>Salicilatos</i>	B <i>meta-oxibenzoatos</i>
1º La (C ₇ H ₅ O ₃) ₃	La (C ₇ H ₅ O ₃) ₃ . 6 H O
2º Pr (C ₇ H ₅ O ₃) ₃ . H ₂ O	Pr (C ₇ H ₅ O ₃) ₃ . 6 H ₂ O



C *meta-oxibenzoatos ácidos*



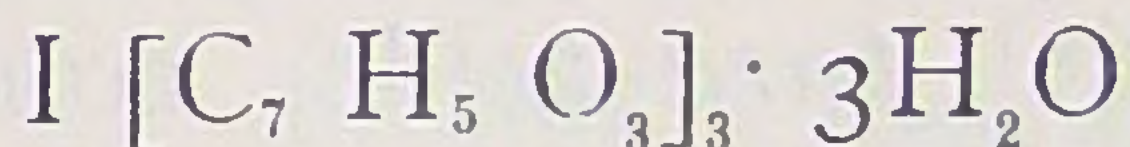
D. *para-oxibenzoatos*



Comparé con estas combinaciones las sales compuestas por W. Niesen. [1]



Salicilato de itrio Itrio *meta-oxibenzoato*



Itrio *para-oxibenzoato*

Como resulta de las observaciones que expondré en la parte experimental, entre los salicilatos *meta-oxibenzoatos* y *para-oxibenzoatos* de las tierras raras existen las diferencias siguientes:

a.—De estas sales, las de más difícil solubilidad son los salicilatos; a éstos siguen las sales del ácido *para-oxibenzoico*: las sales del ácido

(1) W. Niessen, Dissertation Zürich 1913.

meta-oxibenzoico se distinguen de las dos primeras por su mayor solubilidad.

b.—Las sales del ácido meta-oxibenzoico poseen una inclinación pronunciada a formar sales ácidas. Esta última propiedad no observé en las sales de los dos otros ácidos, no obstante que, al efecto, efectué observaciones especiales.

Esta tendencia de los meta-oxibenzoatos, de las tierras raras, para formar sales ácidas, es tanto más remarcable cuanto no ha sido descubierta hasta ahora en las demás sales de ese ácido.

c.—Al contrario de los salicilatos y de los meta-oxibenzoatos que se pueden cristalizar en el agua sin que se descompongan, las sales del ácido para-oxibenzoico presentan fenómenos hidrolíticos, según los cuales separan de sus disoluciones sales básicas. Una cristalización de las últimas combinaciones es, por consiguiente, posible tan sólo en presencia de ácido libre. Este fenómeno parece explicarse por el carácter negativo menos fuerte del *para*-ácido, comparado con el del ácido *meta* y *orto*.

Como pudo ser constatado tratándose de las sales de los elementos coloreados, praseodimio, neodimio y samario, no existe entre las sales de los respectivos ácidos fenolcarbónicos diferencia alguna importante de color. De esto se puede deducir, que los salicilatos no presentan sales complejas interiores, porque en la formación de éstas se nota siempre una variación de color más o menos grande que en las sales simples. Para decidir este punto de una manera definitiva, se necesitan, sin embargo, mediciones de la conduc-

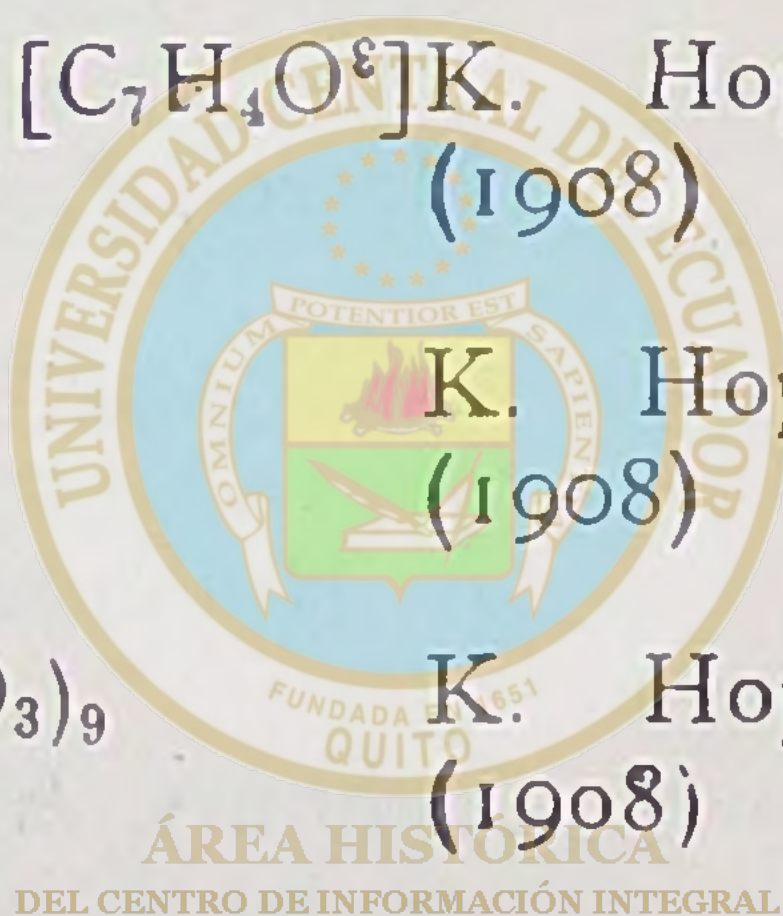
tibilidad eléctrica y de la absorción de la luz, que deben ser ejecutadas separadamente.

Como apéndice de las combinaciones descritas, he formado una tabla de las sales hasta ahora conocidas de los tres ácidos fenol-carbónicos simples:

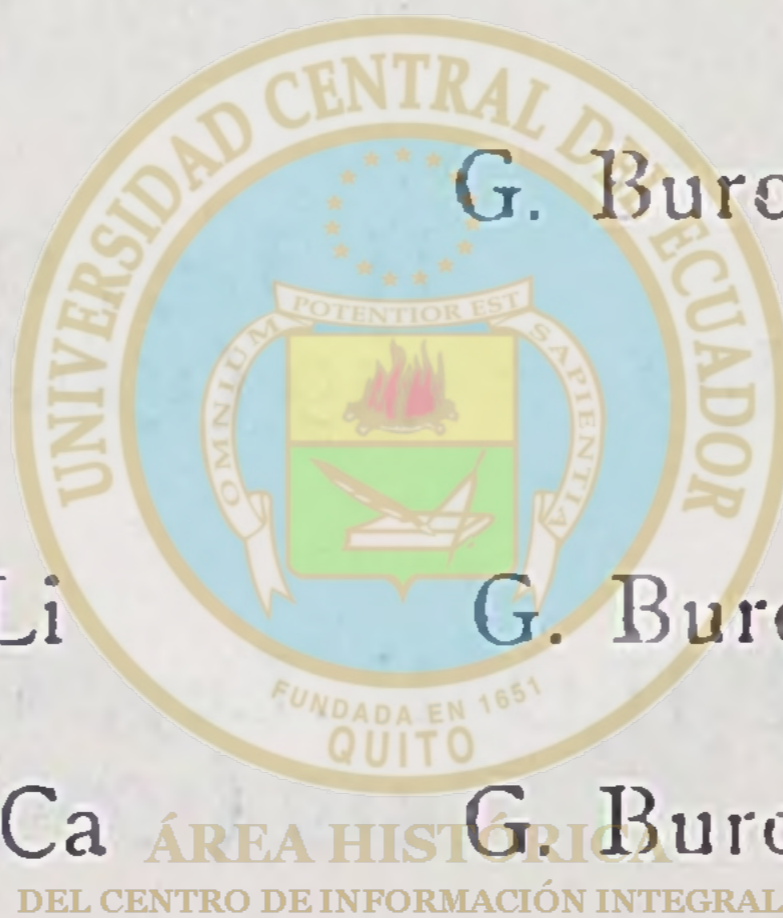
I SALICILATOS

$\text{NH}_4 \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3$	Marignac, J. 1855, 485
$\text{NH}_4 \cdot \text{C}_7\text{H}_5 \cdot \text{O}_3 \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Marignac, J. 1855, 485
$\text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{COO}$	C. A. Hill, Ph. J. (4) 730 (1910)
$\text{Na} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Massol, A. ch. (7) 1,217
$\text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{ OH} \cdot \text{COO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	C. A. Hill, Ph. J. (4) 730 (1910)
$\text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3$	E. Hoffmann, J. 1875, 759
$\text{K} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	Cahours, A. 52,335 (1844)
$\text{Ca} [\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3], \text{H}_2\text{O}$	Piria, J. 1855, 485
$\text{Ca} [\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Piria, J. 1855, 485
$\text{Sr} [\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	U. Millone, G. 15,222 [1885]
$\text{Ba} \text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Piria, J. 1855, 485
$\text{Ce} [\text{C}_7\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{COO}]_3 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	G. T. Morgan, E. Caheu. Ph. J. [4] 24 425 [1905]
$\text{Tho} [\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{COO}]_2$	W. H. Martindale, Ph. J. [4] 21.149 [1905]
$\text{Mn} (\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	U. Millone, G. 15,222 (1885)
$\text{Fe} [\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{COO}]_3$	A. v. d. Velden, I. pr. II 15, 161, (1877)

$\text{FeOH} [\text{C}_6\text{H}_4\text{OH.COO}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	K. Hopfgartner, (1908)	M. 26,292
$\text{FeO} [\text{OH}] [\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3]_9$	K. Hopfgartner, (1908)	M. 29,697
$\text{Fe}_4\text{O} [\text{OH}] [\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3]_8 [\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{C}_3\text{H}_5]$	K. Hopfgartner, (1908)	M. 29,697
$\text{Fe}_4 [\text{OH}]_3 [\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO}]_8 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH.COOC}_2\text{H}_5$	K. Hopfgartner, (1908)	M. 29,701
$\text{Fe}_4 [\text{OH}]_3 [\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3]_9$	K. Hopfgartner, (1908)	M. 29,704
$\text{Fe} [\text{OH}] [\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{Ag}] [\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_8] \text{K}$	K. Hopfgartner, (1908)	M. 29,702
$\text{Fe} (\text{OH})_3 \cdot (\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_9$	K. Hopfgartner, (1908)	M. 29,704
$\text{Fe}_4\text{O} (\text{OH}) (\text{C}_7\text{H}_4\text{BrO}_3)_9$	K. Hopfgartner, (1908)	M. 29,706
$\text{Fe}_4\text{O} [\text{OH}] (\text{C}_7\text{H}_4\text{BrO}_3)_8 (\text{C}_7\text{H}_4\text{BrOC}_2\text{H}_5)$	K. Hopfgartner, (1908)	M. 29,707
$\text{Fe} (\text{OH}) (\text{C}_7\text{H}_4\text{BrO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	K. Hopfgartner, [1908]	M. 29,708
$\text{Fe}_4\text{O} (\text{OH}) (\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_2) (\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_9$	K. Hopfgartner, (1908)	M. 29,704
$\text{Cu} \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	H. Ley, O. Erldr, Z. a. ch. 56,419 (1908) Piria, J. 1855, 845	
$\text{Cu} (\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Piria, J. 1855,485	
$\text{Cu} \cdot \text{C}_7\text{H}_4\text{O}_8 \cdot \text{K}_2\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Piria, J. 1885,485	



Zn (C ₇ H ₅ O ₃) ₃ H ₂ O	F. Vigier, J. 1878,759
Cd (C ₇ H ₅ O ₃) ₂ H ₂ O	Marignac, J. 1885,485
Hg (C ₇ H ₅ O ₃) ₂	G. Buroni, G. 32 II 312 (1902) Lajoux, Grandval Bl. (3) 11,105
Hg. C ₇ H ₄ O ₃	G. Buroni, G. 32 II. 312 (1902)
2Hg ₂ NC ₇ H ₅ O ₃ .5C ₇ H ₅ O ₃ NH ₄	E. Balestra, G. 22 II 568 (1892)
OHHg C ₆ H ₃ .OH.COONH ₄	G. Buroni, G. 32 II 306 (1902)
ClHg C ₆ H ₃ OH.COOH	G. Buroni, G. 32 II 308 (1902)
--COOHgCl	G. Buroni, G. 32 II 309 (1902)
C ₆ H ₄ —ONa	
—COOHgCl	G. Buroni, G. 32 II 309 (1902)
C ₆ H ₄ —OK	
ClHg.C ₆ H ₃ OH.COOLi	G. Buroni, G. 32 II 309 (1902)
(ClHgC ₆ H ₃ OHCOO)Ca	G. Buroni, G. 32 II 309 [1902]
BrHgC ₆ H ₃ OHCOOH	G. Buroni, G. 32 II 310 (1902)
JHgC ₆ H ₃ .OH.COOH	G. Buroni, G. 32 II 310 (1902)
Al (C ₆ H ₄ OH.COO) ₃	A. v. d. Velden, J. pr. II 15, 161 (1877)
Tl—OOC— C ₆ H ₄ HO—	A. v. d. Velden, J. pr. II 15, 155 (1877)
Pb (C ₇ H ₅ O ₅) ₂ .H ₂ O	Cahours, A. 52,335 (1844)
Bi ₂ O ₃ (C ₆ H ₆ O ₃) ₃	P. Thibault, Bl. (3) 25,794 (1901)
Bi (C ₇ H ₅ O ₃) ₃ .4H ₂ O	Causse, Bl. [3] 6,848



$\text{BiO} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ L. Wolff, J. 1883, 1137 Causse,
Bl (3) 6.843

$\text{Bi}_2 (\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ L. Vanino, F. Hartl, J. pr. (2)
74,142 (1905)

II.—Sales del acido meta-oxibenzoico

$\text{NH}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{COO}$ L. Barth, A. 148,36 (1868)

$\text{Ca} [\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{COO}]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ L. Barth, A. 148,36 (1868)

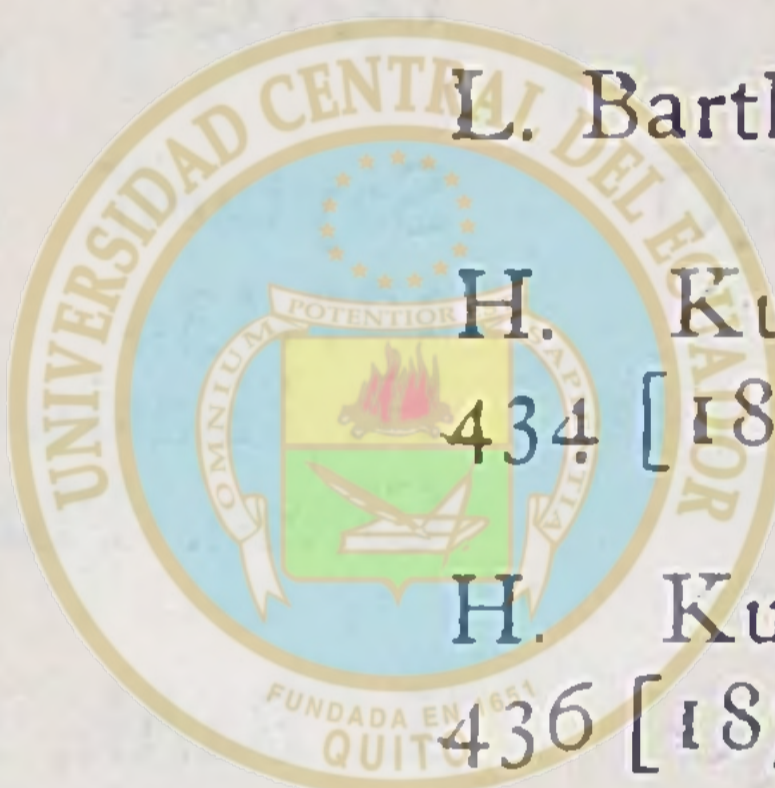
$\text{Ba} [\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{COO}]_2$ L. Barth, A. 148,35 [1868]

$\text{Cu} [\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{COO}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ L. Barth, A. 148,37 [1868]

$\text{Cd} (\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{COO})_2$ L. Barth, A. 148,36 [1868]

$\text{Tl} (\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{COO})$ H. Kupferberg, J. pr. [2] 16,
434 [1877]

$\text{Tl}_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{COO}$ H. Kupferberg, J. pr. [2] 16,
436 [1877]



ÁREA HISTÓRICA
DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL

III.—Sales del acido para-oxibenzoico

$\text{NH}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{COO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ O. Hartmann, J. pr. [2] 16,45
[1877]

$\text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{COO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ O. Hartmann, J. pr. [2] 16,44
[1877]

$\text{K} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ O. Hartmann, J. pr. [2] 16,45
(1877)

$\text{Ca} [\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{COO}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ O. Hartmann, J. pr. [2] 16,46
(1877)

$\text{BaC}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{COO}$ L. Barth, Z. 1866, 467

Ba $[\text{C}_6\text{H}_4\text{OH.COO}]_2.2\text{H}_2\text{O}$	O. Hartmann, J. pr. [2] 16,46 [1877]
Cu $[\text{C}_6\text{H}_4\text{OH.COO}]_2.6\text{H}_2\text{O}$	L. Barth, H. Hlasiwetz, A. 134, 273 [1865]
Ag $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH.COO}.2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	C. Sayczeff, A. 127,135 (1863)
Ag $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH.COO}.2\text{H}_2\text{O}$	L. Barth, H. Hlasiwetz, A. 134, 273 (1865)
Zn $(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH.COO})_2.8\text{H}_2\text{O}$	O. Hartmann, J. pr. (2) 16,48 (1877)
Cd $[\text{C}_6\text{H}_4\text{OH.COO}]_2.4\text{H}_2\text{O}$	O. Hartmann, J. pr. (2) 16,48 [1877] Saytzeff, Ann. Chem. Pharm. 127,134
Cd $[\text{C}_6\text{H}_4\text{OH.COO}]_2.6\text{H}_2\text{O}$	Saytzeff, Ann. Chem. Pharm. 127,134 H. Hlasiwetz, L. Barth, Ann. Chem. Pharm. 134, 273
Pb $(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH.COO})_2.2\text{H}_2\text{O}$	L. Barth, H. Hlasiwetz, A. 134, 273 (1865)

(Continuará)

ERNESTO ALBAN MESTANZA.