

ANALES

DE LA

UNIVERSIDAD CENTRAL

Ernesto ALBAN MESTANZA

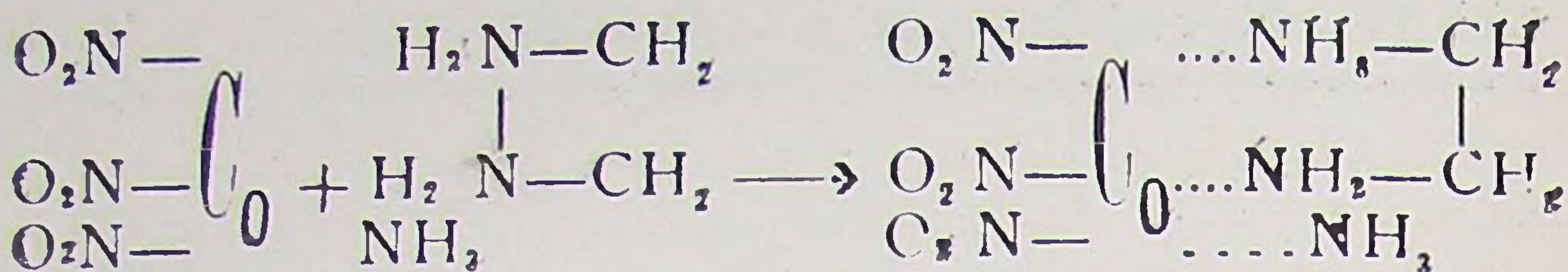
X SOBRE LA FORMACION DE SALES COMPLEJAS INTERIORES CON ACIDOS FENOLICOS



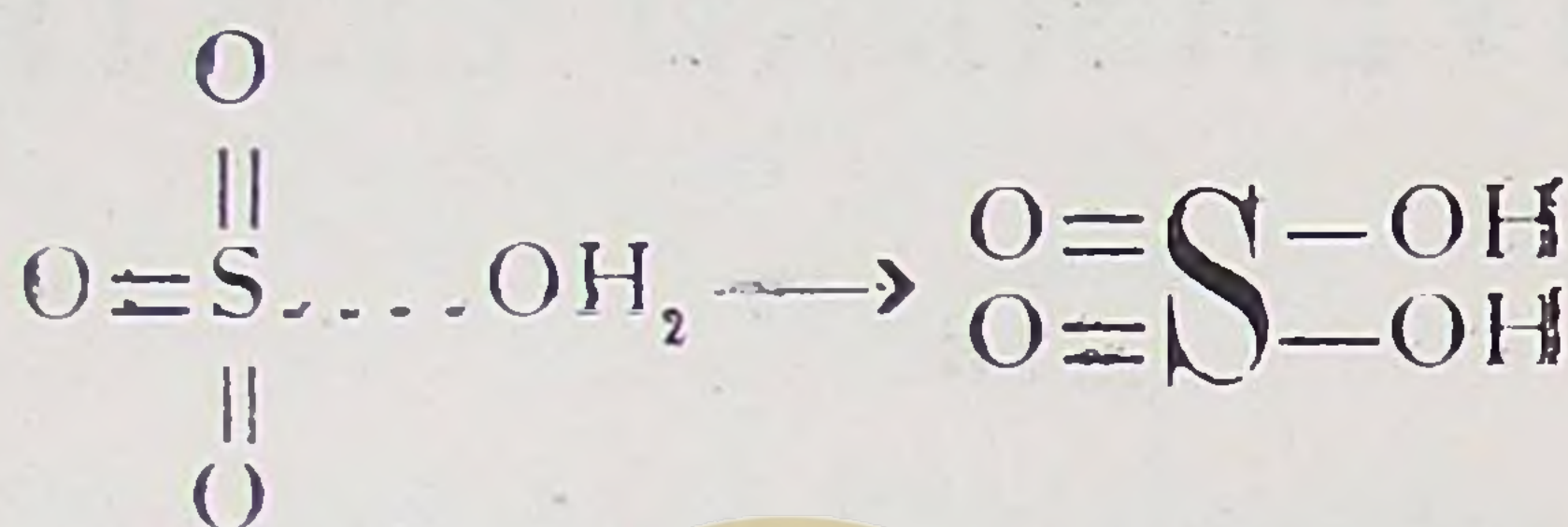
ÁREA HISTÓRICA
CENTRO DE INFORMACIÓN GENERAL
PARTE TEORICA

Sabido es que los compuestos binarios tienen, casi generalmente, la propiedad de tomar parte en la formación de moléculas complejas, saturando los restos de afinidad o energía que existen libres todavía en ellas, aplicándose al rededor de un metal fundamental o átomo central y dando así origen a la formación de nuevas moléculas o radicales complejos. Esta clase de compuestos son estables, siempre que la saturación de los restos de afinidad o *valencias secundarias* sea suficiente para la retención de los componentes; p. ej.:





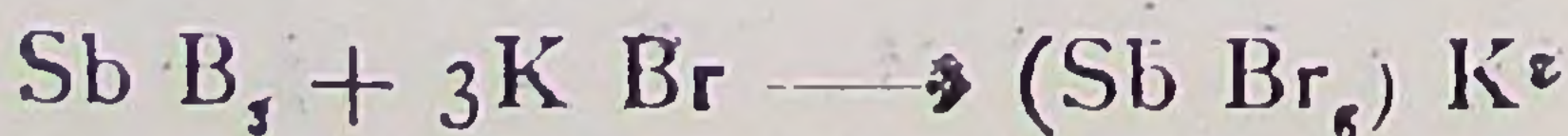
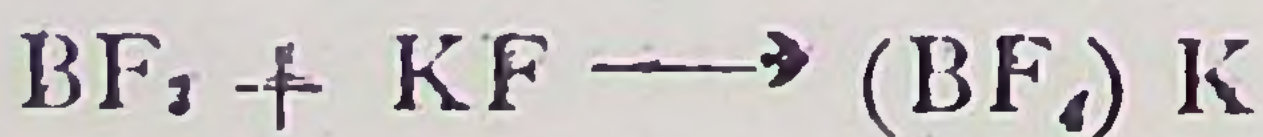
Pero en el caso en que la molécula a la que se efectúa la adición contenga átomos con dos o más enlaces, puede, entonces, verificarse una transformación de la combinación de adición primeramente generada en una combinación común:



Combinación molecular Área Histórica Combinación valente
DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL

Considerada desde este punto de vista la unión de dos o más sales simples para formar compuestos de orden superior, podemos llegar a los resultados siguientes:

1º Las combinaciones de agregación así formadas son, como tales, estables. Esto sucede con las sales halógenas, cianicas y sulfocianicas; así p. ej., los halógenos de un elemento positivo débil [metales pesados o metaloides] se adicionan halógenos de un radical electro positivo:

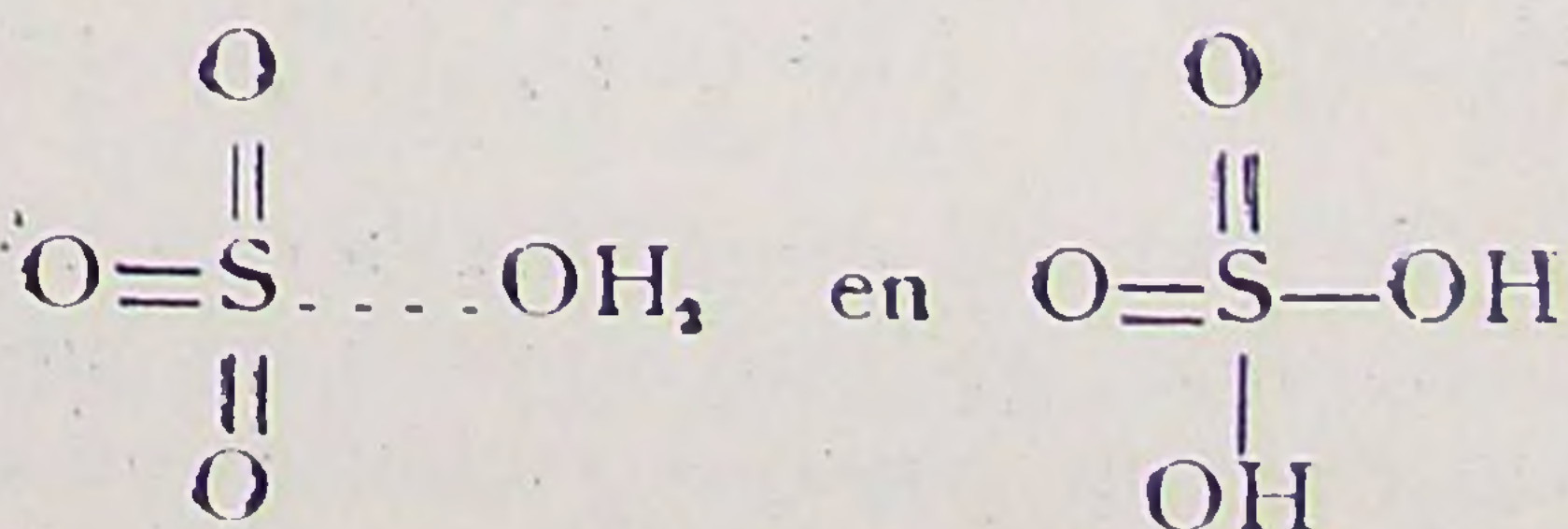


En esta clase de combinaciones de adición se encuentran los átomos centrales (B, Pt, Sb, Hg) unidos a los átomos de halógeno, formando radicales complejos, los cuales en la disociación electrolítica aparecen como iones complejos negativos. Por medio de los reactivos analíticos correspondientes se puede comprobar el carácter complejo de estos radicales, porque ni el átomo central ni los grupos unidos a él directamente dan, con dichos reactivos, las reacciones características correspondientes. [1]

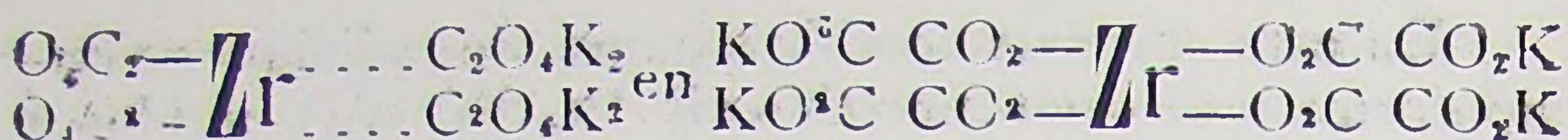
Además de las combinaciones halogenadas, cianadas y sulfocianadas, ciertos sulfatos, sulfitos, nitratos, nitritos, carbonatos y oxalatos tienen también la propiedad de formar radicales complejos.

Las combinaciones de orden superior formadas de la manera que acabamos de exponer, se llaman *sales complejas*.

2º Las combinaciones de adición primeramente formadas, como tales, no son estables, pues secundariamente se transforman en combinaciones valentes puras; y se las llama *sales dobles*. Estas sales dobles se forman, principalmente, por la unión de dos o más sulfatos, carbonatos u oxalatos simples. Este fenómeno se pueda explicar suponiendo que, a consecuencia de la doble valencia de los radicales ácidos (SO_4 , CO_3 , C_2O_4), se efectúan procesos parecidos a los observados en las sales oxigenadas simples; esto es, que las combinaciones de agregación primarias cambian su constitución a favor de las combinaciones valentes puras: así se transforman:



[1] E. A. Mestanza.—Anales de la Universidad Central.—Quito.—Nos. 51 y 52, pág. 167.



Combinación de agregación

Combinación valente

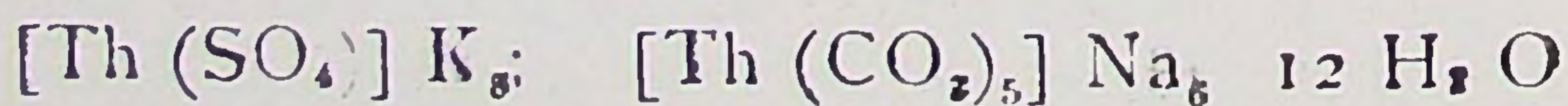
A diferencia de las sales complejas comunes, en las que no se puede comprobar directamente la presencia del átomo metálico o metaloídico que sirve de átomo central, se presentan en las sales dobles ambos átomos metálicos en el estado de iones; y por consiguiente su comprobación por medio de simples reacciones analíticas no presenta obstáculo alguno.

Sin embargo, hay que observar que los sulfatos, carbonatos u oxalatos no sólo tienen la propiedad de formar sales dobles, sino que, al unirse cierta clase de estas combinaciones, a pesar de que es posible en ellas una transposición, conservan el producto de agregación como sal compleja. Como ejemplos de este caso se puede citar los sulfatos de cromo y el de iridio potásico. Probablemente, creo que también se puede considerar como sales complejas a los sulfatos de las tierras raras, de la fórmula:



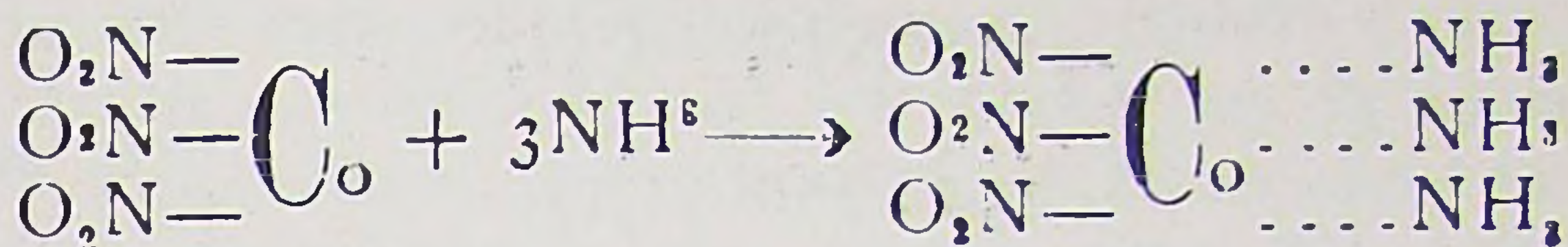
ÁREA HISTÓRICA
DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL

A demás, los sulfatos, carbonatos y oxalatos deben formar sales complejas, en el caso de que las moléculas adicionadas como componentes básicos lleguen a un número tal que la transposición de la combinación de adición, en combinación valente, no sea ya posible. Como ejemplos de este caso podemos citar al sulfato potásico de Torio y al carbonato de Torio:

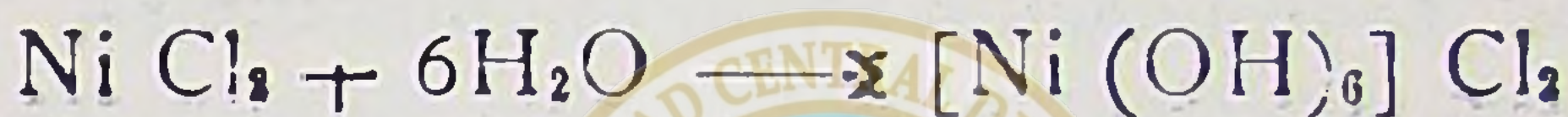


A más de las sales complejas de que hemos tratado hasta aquí, se conoce un gran número de combinaciones de orden superior que hay que incluirlas en el grupo de las sales complejas. Estas sales complejas se diferencian de las combinaciones ya mencionadas, en las cuales aparecen los componentes como sales simples independiente; esto es pertenece a un solo género de mo-

léculas, por el hecho de que la adición se efectúa entre de moléculas químicamente diferentes. Estos compuestos pertenecen o a las combinaciones de agregación:



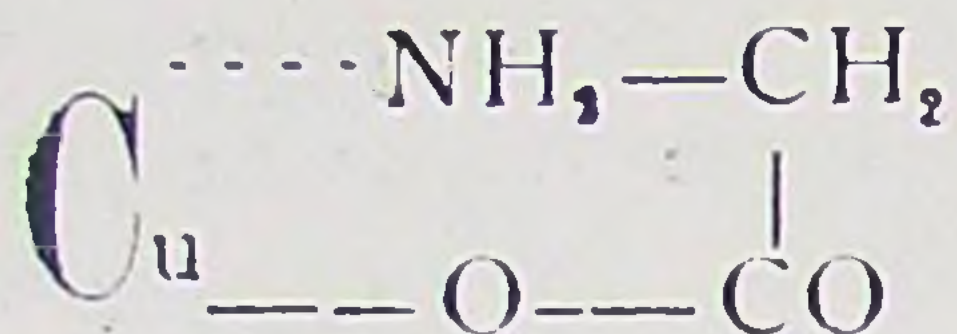
o deben ser contadas en el grupo de las combinaciones de transposición:



Entre las sales complejas que acabamos de considerar, hemos conocido combinaciones en las cuales los átomos elementales que encadenaron los componentes moleculares que se adicionan estaban ligados al átomo central sólo por una clase de valencia; mas, puede suceder también el caso de que la formación de sales complejas se efectúe de manera que una agrupación atómica determinada quede ligada al átomo central por valencias principales y secundarias a la vez, (2)

2. En el mayor número de casos, los metales funcionan ordinariamente con dinamicidades mayores formando compuestos cuya fórmula puede referirse a la general $\text{MX}_p [\text{Am}]_q$, en la que M representa un metal, X un radical ácido y Am el radical amonio, el agua, o bases orgánicas. En estos compuestos, A. Werner diferencia la valencia de los metales, designando con el nombre de *valencias secundarias* del metal las que producen su unión con distinto número de radicales negativos o de amoniaco; pues del estudio de estos componentes se deduce que tanto los radicales negativos como las moléculas NH_3 están directamente unidas al átomo metálico. Así p. ej., el átomo de cobalto, que ordinariamente funciona como trivalente, obra como x valente en el compuesto $\text{Co} [\text{NH}_3]_3 [\text{NO}_2]_3$ [= trinitro cobalto amina]; y A. Werner designa con el nombre de *valencias principales* a las ordinarias, y *valencias secundarias* a las que aparecen en el átomo de cobalto, para formar estos compuestos complejos. [Lavilla, Química Inorgánica. A. Werner. Anorg. Chemie 1913.]

Estas sales, en las cuales los átomos metálicos están ligados a un componente molecular por medio de valencias principales y secundarias, se llaman según H. Ley (3), *sales complejas interiores*. Una combinación de esta naturaleza es p. ej. el glicolato de cobre:



Como se ve en este ejemplo, los átomos están agrupados formando un anillo; así es que, para la formación de sales complejas interiores, se deduce que serán aptas, como se ha comprobado experimentalmente, tan sólo aquellas agrupaciones atómicas que contengan los grupos activos de una posición tal que pueda conducir a la formación de 5 o 6 anillos. Para esto, los grupos activos deben encontrarse en la molécula en una posición 1—3 o 1—4. Esta teoría pudo ser comprobada experimentalmente; así H. Ley (4) demostró que los ácidos α y β amidocarbónicos forman sales complejas interiores, mientras que los ácidos γ -amidocarbónicos ya no tienen capacidad para esto.

Las primeras sales complejas interiores, a saber los acetilacetatos de platino, fueron encontrados por A. Werner. (5) Más tarde W. Dilthey (6) examinó minuciosamente las combinaciones diqueto 1—3 del silicio, boro y titanio, y dedujo que se las debía considerar también en el grupo de las sales complejas interiores. Combinaciones de esta clase son, además, las sales α dioximas de cobalto, (7) níquel; las sales de las α dioximas

3. H. Ley, Z. F. Electrochemie 10, 954 [1904].
 4. H. Ley, B. B. 42, 366 [1909].
 5. A. Werner, B. B. 34, 2586 [1901].
 6. W. Dilthey, B. B. 38, 169—A. 322, 250 [1902] y A. 344, 300 [1906].
 7. L. Tschugasff, B. B. 39, 2692, 3382 [1906].
 " " Journal prakt. Chem. [2] 76,88 [1907].

(8) y α isonitrosoquetones (9) de níquel, cobalto, platino y paladio, según lo demostró L. Tschugaeff, y las sales del nitrosufenolhidroxilamin de hierro y cobre que las aislaron E. Bamberger y O. Baudisch. (10)

A la clase de las sales complejas interiores pertenecen también las sales de los metales pesados de la α oxima benzoilpiridin (11) y del nitroso guanidin (12)

Ya hemos mencionado que tanto los ácidos α y β amido carbónicos tienen la propiedad de formar sales complejas interiores. Las sales de níquel y cobre de estas combinaciones han sido estudiadas muy detenidamente por H. Ley [13] y por G. Bruni y C. Tomaro. [14]

En los últimos tiempos, H. Ley [15] examinó las sales respectivas del cobalto, platino y cromo, y llegó a encontrar en las combinaciones de cobalto [16] sales estereo isomeras.

Además, son capaces de la formación de sales complejas interiores el ácido hidracincarbónico, [17] el biuret, [18] el diciandiamidin, la biguanidina [19] y el ácido ditiocarbámico:



H. Ley y P. Kraft (21) han comprobado que todos

-
8. " " " " [2] 171,88 [1907].
 " " Zeitschs. anorg. chem. 46, 144 (1905).
 9. " " loc. cit.
 10. E. Bamberger u. O. Baudisch, B. B. 3597, 3582 (1909).
 " " Chem. Ztg. 1909, S, 1298.
 11. L. Tschugasff, "B. B. 39," 3382 (1906).
 12. " " B. B. C. c.
 13. H. Ley, "Zeitschs. F. Electrochemie 10, 954 [1904].
 " " B. B. 42, 354 [1909].
 14. G. Bruni y C. Tomaro, Atti K. Accad. Lincei Roma 15-13,
 26, I. Bl. 1904 II. 824.
 15. H. Ley und H. Winkler, B. B. 42, 3894 [1909].
 16. " " B. B. 45, 372 [1912]; 42, 377 [1906].
 17. A. Gallegari, Gazz. chim. 36, 63 [1906].
 18. H. Ley u F. Wernet, B. B. 40, 705 [1907].
 19. L. Tschugaeff, B. B. 40, 1974 (1907).
 20. M. Delepine, Bull. Soc. chim. 1908, 648.
 21. H. Ley und P. Kraft. B. B. 40, 697 [1907].

los representantes de las cuatro siguientes clases de combinaciones, a saber, los azohidroxilamidas, oxiamidinas, oxamidinas y las oxiguanidinas poseen la facultad de formar sales complejas interiores. También las amidoximas, los compuestos que tienen una constitución análoga al ácido hidroxámico, [22] los ácidos oxi y amidoacethidroxímicos [23] forman sales complejas interiores. Por último, hay que mencionar que, según las investigaciones de L. Tschugaeff, [24] S. Werner [25] y P. Pfeiffer, (26) se debe considerar la mayor parte de las lacas coloreadas como sales complejas interiores.

(Continuará)

ERNESTO ALBAN MESTANZA.

-
22. A. Werner, B. B. 41, 1062 [1908].
 23. H. Ley und F. Mauchen, B. B. 46, 751 [1913].
 24. L. Tschugasff, Journa. prakt. chem. [12] 75, 68 [1907].
 25. A. Werner, B. B. 41, 1062 [1908].
 26. P. Pfeiffer B. B. 2623 [1911].