

Sobre la Existencia del Hidróxido Tetramincúprico

Por EDUARDO J. MIGUEL

Profesor Agregado de Química Inorgánica
de la Facultad de Química y Farmacia

INTRODUCCION

Es conocida desde antiguo la reacción cromática que presentan las sales cúpricas frente al amoníaco. La adición de éste provoca primeramente la formación de un precipitado de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ que en presencia de un exceso de amoníaco se redisuelve, apareciendo en el líquido una intensa coloración azul.

El primer estudio del mecanismo de esta reacción se realizó en el sistema $\text{CuSO}_4\text{—NH}_3$ y estuvo a cargo de Berzelius, que llegó a aislar de la solución madre en forma cristalizada, un compuesto cuya fórmula era: $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Usando la notación y nomenclatura actuales, vemos que Berzelius aisló por primera vez el sulfato tetramincúprico: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Berzelius observó la insolubilidad del compuesto en alcohol etílico de elevada graduación, y usó esa propiedad para aislarlo de la solución madre.

Posteriormente se ha observado que no sólo el anión sulfato puede formar parte en la molécula de las tetraminas, y ha podido aislarse una serie numerosa de sales. Se conocen actualmente las siguientes: Sulfato, sulfito, tiosulfato, ditionato, tetrationato (Horn); perclorato (Ephraim y Bolle); bromato (Horn); ioduros y perioduros (Ephraim); seleniato y selenito (Hurd); pirofosfato (Schiff); cianuro (Schiff y Becchi); tiocianato (Kohlschütter); carbonato, oxalato, y acetato (Horn); formiato y benzoato (Ephraim); tartrato (Bulluheimer y Seitz); clorato (Ephraim y Jahnsen); cloruro (Bouzat); bromuro (Richards); nitrato (Ephraim y Bolle).

Observando esta serie de las tetraminas conocidas, se ve que en ella no figura el derivado hidroxilado, es decir el hidróxido tetramincúprico, y es la existencia de este compuesto, su preparación, aislamiento y propiedades lo que nos proponemos estudiar en el presente trabajo.

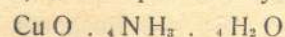
DATOS BIBLIOGRAFICOS

Con motivo de la redacción de otro trabajo, sobre aminas cúpricas, presentado a esta Facultad

en 1938, con el título de "Algunas propiedades del sulfato tetramincúprico", al consultar la bibliografía, ya pudimos observar la ausencia casi total de datos bibliográficos sobre el hidróxido tetramincúprico.

En el presente trabajo hemos tomado como punto de partida bibliográfico, el año 1926; en ese año el Profesor F. Ephraim (1) de Berna, en su Tratado de Química Inorgánica, en el capítulo de hidroxiamoniacos, refiriéndose a los de Cu, Zn, etc., dice textualmente: "de estos hidroxiamoniacos no ha sido posible aislar ninguno en estado sólido".

Otra fuente bibliográfica de importancia ha sido el Tratado de Químico Mineral del Prof. Pascal (2) en cuyo capítulo de aminas cúpricas, redactado por Jean Ysabey, con una cuidadosa documentación, dice: "este hidróxido no ha sido aislado nunca, aunque Malagutti y Sarzeau (3) han obtenido cristales delicuescentes, a los que atribuyen la fórmula:



Fuera de estos datos de orientación, hemos usado como fuente bibliográfica fundamental el Chemical Abstracts, a partir de 1926 y siguiendo hasta la fecha. En esta revista, que es toda una garantía de información, no hemos encontrado ninguna referata sobre preparación, propiedades, etc. del hidróxido tetramincúprico.

Por último, el Profesor V. Deulofeu de Buenos Aires, ha tenido la gentileza de efectuarnos una revisión bibliográfica en las colecciones de revistas existentes en esa ciudad, habiéndonos informado que ha llegado a su fin, sin encontrar referencias sobre el compuesto que estudiamos.

LA SOLUBILIDAD DEL HIDROXIDO CUPRICO EN EL AMONIACO

Es también una propiedad conocida desde antiguo, la solubilidad del hidróxido cúprico en las soluciones de amoníaco, y en este caso también la solución resultante adquiere una coloración azul.

El proceso tiene pues esa similitud con el que se observa en las sales tetramincúpricas, y que ya describimos.

Hay algunos datos en la bibliografía, obtenidos por métodos físicos, respecto al número de moléculas de amoníaco fijadas por cobre en esas condiciones.

Dawson y Mc Crae (4) han admitido, aunque sin pruebas definitivas, la existencia de un hidróxido de cupridiamina: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{OH})_2$ en las soluciones amoniacales muy diluidas de hidróxido cúprico.

Bonsdorff (5) trabajando sobre la conductividad eléctrica del sistema $\text{Cu}(\text{OH})_2 - \text{NH}_3$ ha llegado a la misma conclusión, cuando el amoníaco se encuentra en pequeña cantidad, pero si se halla en exceso, cree que el compuesto que se forma es un hidróxido tetramincúprico.

Es interesante consignar que a estas mismas conclusiones llegan Hantzsch y Robertson (6) sobre la base de determinaciones ópticas, sobre todo espectroscópicas.

Hemos comenzado nuestras experiencias tendientes a lograr el aislamiento del hidróxido tetramincúprico, estudiando la solubilización del $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en soluciones de amoníaco de distintas concentraciones.

En primer término, hemos debido preparar un hidróxido cúprico puro y estable, como para permitirnos, por su pureza determinada analíticamente, descartar la introducción de aniones extraños adsorbidos, en el sistema donde debemos tener solamente hidroxiliones.

Un problema que se nos presentó, fué el de la estabilidad del hidróxido cúprico. Si se le obtiene precipitando una sal cúprica por el hidróxido de sodio, el compuesto obtenido de color celeste, se deshidrata rápidamente, toma color marrón oscuro, pasa a óxido cúprico, y éste ya no es soluble en el amoníaco si no le agregamos sales de amonio, con lo cual introducimos otro anión al sistema, y esto nos falseará la experiencia, pues ese anión se une al catión tetramincúprico en la fase final de la preparación.

Otra posibilidad que estudiamos, fué la obtención del hidróxido cúprico a partir de una sal cúprica, mediante la adición de amoníaco hasta precipitación completa; pero esta técnica hemos debido abandonarla, pues el hidróxido así obtenido fija amoníaco en cantidades no bien conocidas, y que pierde con dificultad a una temperatura de 150° .

Hemos intentado despojarlo de ese amoníaco, elevando la temperatura, pero antes de lograrlo se descompone el hidróxido cúprico, pasa a óxido y quedamos en la misma dificultad anterior.

Hemos encontrado por último una técnica que

no presenta estos inconvenientes y la hemos empleado en este trabajo con buenos resultados.

La describe Peligot (7) y consiste en adicionar, a una solución de sulfato de cobre al 5 %, un exceso de amoníaco concentrado de modo de transformar esta sal, en sal tetramincúprica; luego por adición de hidróxido de sodio en solución concentrada, descomponerla, con lo cual precipita el $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

El hidróxido así obtenido es estable y no fija amoníaco como lo hemos probado con las determinaciones que se ven en los protocolos de experiencias (Cuadro I)

CUADRO I

Determinación del amoníaco en el $\text{Cu}(\text{OH})_2$ obtenido por la técnica de Peligot

Se hace una toma de ensayo exactamente pesada de la muestra del hidróxido cúprico a analizar, alrededor de 0.200 gr. Se coloca en el matraz de destilación, se agregan 30 c.c. de NaOH al 30 % y el extremo del refrigerante se sumerge en una cantidad exactamente medida H_2SO_4 0.1 N, por ejemplo 20 c.c. Luego de la destilación se valora el exceso de ácido, con soda en presencia de Heilantina.

Muestra N° 1.

Toma de ensayo: 0.1900

Acido sulfúrico 0.1 N: 20 c.c.

Soda 0.1 N: 19.8 c.c.

Cantidad de ácido sulfúrico combinado al amoníaco: 0.2 c.c.

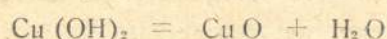
$$\begin{aligned} & \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 0.1 N} \\ \sqrt{\text{NH}_3} &= 0.00017 \\ 0.2 \times 0.0017 &= 0.00034 \end{aligned}$$

0.00034	0.1900 gr.			
x	100	x = 0.17 % de NH_3		
Toma de ensayo	H_2SO_4 0.1 N	NaOH 0.1 N	NH_3 %	
N° 1 = 0.1900	20 c.c.	19.8 c.c.	0.17	
N° 2 = 0.2550	30 c.c.	29.7 c.c.	0.20	
N° 3 = 0.2266	25 c.c.	24.8 c.c.	0.15	
N° 4 = 0.2125	30 c.c.	29.9 c.c.	0.08	
N° 5 = 0.1545	20 c.c.	19.8 c.c.	0.22	
N° 6 = 0.1416	20 c.c.	19.9 c.c.	0.12	
N° 7 = 0.4250	30 c.c.	29.9 c.c.	0.04	

En resumen, la técnica que usamos para preparar el hidróxido cúprico es la siguiente: se analiza previamente la ausencia total de aniones en el

agua destilada del laboratorio; si hay reacciones positivas redestilamos hasta desaparición de esas reacciones. Hacemos luego una solución acuosa de CuSO_4 al 5 % (Merck, purísimo). A 50 c.c. de esta solución agregamos por pequeñas porciones y agitando, NH_3 concentrado (Merck, dens: 0,825) hasta redisolución del precipitado de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ formado, y obtención de una solución azul perfectamente limpia. A esta solución agregamos gota a gota y agitando, solución de NaOH al 30 % (Merck, purísima) hasta reaparición completa del precipitado de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Dejamos depositar, lavamos por decantación y luego filtramos a la trompa, lavamos nuevamente con agua destilada caliente hasta reacción negativa del ión sulfato SO_4^{2-} frente al BaCl_2 y desaparición de la reacción alcalina frente a la fenolftaleína. Se seca luego en la estufa a 80° hasta peso constante y se guarda en recipientes bien tapados. Se analiza luego una muestra del hidróxido obtenido, determinando la cantidad de agua contenida, calcinando en un pequeño crisol y pesando el óxido obtenido:



Los datos obtenidos se observan en el Cuadro II

CUADRO II

Determinación de la pureza de las distintas muestras de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ preparadas por la técnica de Peligot Transformación en CuO

Muestra N° 1

Peso del crisol más hidróxido de cobre: grs. 20,6000
Peso del crisol vacío: grs. 20,5200

Toma de ensayo gr. 0,0800

Se calienta al rojo sombra hasta peso constante.

Peso del crisol más hidróxido de cobre: grs. 20,6000

Peso del crisol más óxido de cobre: grs. 20,5849

Cantidad de agua en la toma de ensayo: gr. 0,0151

El valor teórico es de: gr. 0,0148

Toma de ensayo	Valor experimental	Valor calculado
N° 1 = 0.0800	0.0151	0.0149
N° 2 = 0.0780	0.0153	0.0147
N° 3 = 0.1774	0.0336	0.0329
N° 4 = 0.1120	0.0201	0.0207
N° 5 = 0.1850	0.0360	0.0343

OBTENCION DEL HIDROXIDO TETRAMINCUPRICO

Para preparar el complejo, partimos del hidróxido de cobre puro y estable que recién citamos.

Para determinar su solubilidad en el amoníaco pesamos 2 grs., 1 gr. y 0.500 gr., los colocamos en tres matraces pequeños de Erlenmeyer y les agregamos por pequeñas porciones y agitando, 100 c.c. de amoníaco concentrado (Merck, purísimo, dens. 0,825). En otros seis matraces se repiten estas experiencias, colocando en los tres primeros las mismas cantidades de hidróxido que en el caso anterior, pero se agregan 100 c.c. de amoníaco diluido al medio a partir del anterior. En los tres matraces restantes se procede igual pero agregando 100 c.c. de amoníaco diluido al tercio. Se dejan actuar los disolventes 24 horas, se centrifugan las soluciones, y se determina gravimétricamente la cantidad de hidróxido cúprico residual no disuelto. (Cuadro III) Se observa que la cantidad óptima de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ para disolver en ese volumen de amoníaco es de 0,500 gr. pues deja un residuo muy pequeño. El amoníaco concentrado se comporta como el mejor disolvente pues las diluciones al medio y al tercio dejan un residuo considerablemente mayor.

CUADRO III

Solubilidad del hidróxido cúprico en el amoníaco a distintas concentraciones

Serie Primera:

Matr.	NH_3 conc.	Toma de ensayo	Tiempo de contacto	Cant. %
I	100 c.c.	2 grs.	24 horas	22
II	100 c.c.	1 gr.	24 horas	45
III	100 c.c.	0.500 grs.	24 horas	90.9

Serie Segunda:

Matr.	NH_3 al medio	Toma de ensayo	Tiempo de contacto	Cant. %
I	100 c.c.	2 grs.	24 horas	20
II	100 c.c.	1 gr.	24 horas	43
III	100 c.c.	0.500 grs.	24 horas	81.6

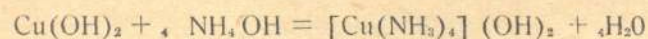
Serie Tercera:

Matr.	NH_3 al tercio	Toma de ensayo	Tiempo de contacto	Cant. %
I	100 c.c.	2 grs.	24 horas	14
II	100 c.c.	1 gr.	24 horas	30.6
III	100 c.c.	0.500 grs.	24 horas	64.8

Hemos dejado actuar el disolvente durante tiempos mayores y menores de 24 horas, observando que este tiempo de contacto es el más conveniente, pues en periodos menores (1/2, 1, 2, 6 horas) la cantidad disuelta es menor, y por encima de 24 horas (hasta una semana) la cantidad disuelta no aumenta en forma apreciable.

Usamos pues, de acuerdo a lo observado, 0,500 gr. de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y 100 c.c. de amoníaco concentrado para la disolución del hidróxido cúprico.

La adición de amoníaco provoca una reacción exotérmica y la solución toma una intensa coloración azul. La reacción la interpretamos en la siguiente forma:



Es posible este proceso teniendo en cuenta que previamente nos hemos asegurado de la ausencia de otros iones en el sistema.

Después de dejar actuar el disolvente 24 horas, se centrifuga la solución, se decanta, separándola así de las porciones de hidróxido cúprico no disueltas, que empleando estas proporciones son muy escasas.

Para aislar el complejo de la solución madre, hemos utilizado el procedimiento de Berzelius, que es el habitual para las sales tetramincúpricas, y consiste en adicionarle alcohol etílico, en el cual dichos complejos son insolubles.

Hemos usado dos técnicas distintas: una consiste en la adición de alcohol gota a gota y agitando, hasta precipitación total. La otra consiste en superponer cuidadosamente el alcohol sobre la solución madre, y dejarlo actuar lentamente por difusión.

La primera técnica, hasta el momento nos ha dado resultados poco satisfactorios, originando productos de composición variable por lo cual los hemos descartado en el estudio analítico del complejo obtenido.

La segunda, o sea la técnica lenta, nos ha dado buenos resultados, pues en un intervalo que oscila entre uno y dos meses, nos permite obtener cristales exagonales del complejo buscado, y es a estos cristales, a los que vamos a referirnos en el presente trabajo.

Dejamos expresa constancia de que estos cristales no son delicuescentes. Se separan de las aguas madres, se lavan dos veces con alcohol amoniacal al 3 %, luego dos veces con éter etílico y se dejan secar a la temperatura ambiente entre papeles de filtro.

DETERMINACION DE LA FÓRMULA

DEL COMPLEJO

Una vez aislados los cristales, hemos procedido

a determinar su fórmula. En las condiciones ordinarias, el índice de coordinación más frecuente, es 4, para las amminas cúpricas. Las determinaciones ópticas de Hantzsch y Robertson, y las eléctricas de Bonsdorff, estudiando el sistema $\text{Cu}(\text{OH})_2 - \text{NH}_3$ les permite establecer el índice 4 como el más probable.

Nosotros hemos tomado esto como punto de partida en nuestras determinaciones aunque no podíamos descartar teóricamente otro índice de coordinación. Si se trataba de una tetramina, dos casos podían presentarse: que fuera una tetramina anhidra o que, por el contrario, contuviese moléculas de agua.

Hemos calculado en primer término la cantidad de amoníaco existente en los complejos posibles partiendo del anhidro y luego considerando distintos grados de hidratación. Expresamos las cantidades en NH_3 % : Expresamos las cantidades en NH_3 % :

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] (\text{OH})_2$	P. mol.165	NH_3 %: 41,21
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] (\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	" " 183	NH_3 %: 37,15
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] (\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	" " 201	NH_3 %: 33,83
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] (\text{OH})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	" " 219	NH_3 %: 31,05
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] (\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	" " 237	NH_3 %: 28,69

DETERMINACION DE LA CANTIDAD DE AMONIACO

Hemos empleado la técnica del desplazamiento por la soda concentrada, recogiendo el amoníaco desprendido, en un exceso de ácido sulfúrico 0.1 N, y determinando luego este exceso con soda 0.1 N en presencia de heliantina como indicador.

En esta forma hallamos la cantidad de amoníaco de la toma de ensayo, multiplicando por 0,0017 el número de centímetros cúbicos de ácido sulfúrico 0.1 N neutralizados por el amoníaco.

El aparato consta de un pequeño matraz de 250 c.c. unido a un tubo en chicana, unido a su vez a un pequeño refrigerante, cuyo extremo inferior va sumergido en la solución de ácido sulfúrico 0.1 N.

La cantidad de amoníaco encontrado, es menor que la calculada para el complejo anhidro, como detallamos más adelante en los protocolos de experiencias (Cuadro IV), y nos revela la discordancia de dicha fórmula con respecto al compuesto aislado por nosotros.

El compuesto debe en consecuencia contener moléculas de agua, y la cifra obtenida para el amoníaco nos induce a pensar en la existencia de 4 moléculas.

CUADRO IV

**Determinación de la cantidad de amoníaco
en el hidróxido tetramincúprico**

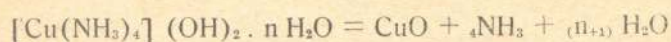
Se utilizó para estas determinaciones la técnica de desplazamiento descrita en el Cuadro I

Toma de ensayo	H ₂ SO ₄ 0.1 N	NaOH 0.1 N	NH ₃ %
Nº 1 = 0.0810	25 c.c.	10.7 c.c.	28.28
Nº 2 = 0.0656	30 c.c.	19.1 c.c.	28.24
Nº 3 = 0.1530	40 c.c.	15.0 c.c.	27.77
Nº 4 = 0.0925	25 c.c.	9.8 c.c.	27.93
Nº 5 = 0.0998	30 c.c.	12.4 c.c.	29.97

El valor teórico es de 28.69 %

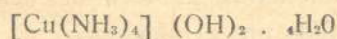
**DETERMINACION DEL NUMERO
DE MOLECULAS DE AGUA**

Para determinar el número de moléculas de agua, hemos complementado el dato del amoníaco hallando gravimétricamente la pérdida de peso de los cristales del complejo por calcinación, basándonos en la siguiente ecuación de descomposición:



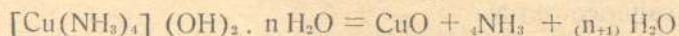
Restando del valor de la pérdida total de peso, el correspondiente al amoníaco y el de la molécula de agua del Cu(OH)₂ podemos deducir la cantidad de agua presente en la molécula del complejo.

El valor hallado para n, es muy próximo a 4 (Cuadro V) y como el dato del amoníaco es el que corresponde al calculado para la tetramina con 4 moléculas de agua, deducimos que la fórmula del complejo debe ser:



CUADRO V

**Determinación del número de moléculas de agua
existentes en el complejo, según la reacción:**



La pérdida total de peso en cada uno de los complejos posibles es:

[Cu(NH ₃) ₄] (OH) ₂	52.72 %
[Cu(NH ₃) ₄] (OH) ₂ · H ₂ O	56.83 %
[Cu(NH ₃) ₄] (OH) ₂ · 2 H ₂ O	60.69 %
[Cu(NH ₃) ₄] (OH) ₂ · 3 H ₂ O	63.92 %
[Cu(NH ₃) ₄] (OH) ₂ · 4 H ₂ O	66.66 %
[Cu(NH ₃) ₄] (OH) ₂ · 5 H ₂ O	69.29 %

Valores hallados experimentalmente:

Toma de ensayo	Pérdida de peso	Pérdida de peso %
Nº 1 = 0.0800	0.0535	66.87
Nº 2 = 0.0721	0.0480	66.58
Nº 3 = 0.0905	0.0603	66.63
Nº 4 = 0.0654	0.0437	66.82
Nº 5 = 0.0850	0.0565	66.48

De acuerdo a estos valores puede establecerse que el complejo tiene 4 moléculas de agua.

DOSIFICACION DE LA CANTIDAD DE COBRE

Otro dato necesario para establecer la fórmula del complejo, es determinar si su molécula contiene un átomo de cobre, y para ello hemos procedido a su dosificación.

Utilizamos el método gravimétrico, transformando el complejo en CuO, y pesándolo. Hemos efectuado esta dosificación simultáneamente con la determinación del número de moléculas de agua. Los valores hallados en estas experiencias se encuentran en el Cuadro VI de los protocolos.

CUADRO VI

**Determinación del cobre en el hidróxido
tetramincúprico. Método gravimétrico**

Toma de ensayo	Cu O	Cu en la molécula	Cu O en T. de E.
Nº 1 = 0.0800	0.0265	0.0211	62.5
Nº 2 = 0.0721	0.0241	0.0192	63.1
Nº 3 = 0.0905	0.0302	0.0241	63.1
Nº 4 = 0.0654	0.0217	0.0173	62.7
Nº 5 = 0.0850	0.0285	0.0227	63.3

El peso atómico del cobre es 63.5

Hemos complementado esta dosificación del cobre con el método hidrovolumétrico de Parkes. A pesar de reconocer que el método de elección para dosificar el cobre es el electrolítico, utilizamos estos dos procedimientos porque, además de ser su instrumental el corriente en los laboratorios de química, nos proporcionan una exactitud suficiente para el fin que nos proponemos.

El método de Parkes se basa en que una solución cúprica amoniacal es decolorada cuantitativamente por una solución de cianuro de potasio, formando un cuprocianuro alcalino.

Los detalles de nuestros ensayos son los siguientes: se pesó exactamente una cantidad dada del complejo, se disolvió en agua y se agregó una solución de cianuro de potasio 0.1 N, titulado frente al nitrato de plata.

Como se ve en el Cuadro VII, hemos obtenido valores que concuerdan con los hallados por el método gravimétrico y que nos permiten admitir la existencia de un átomo de cobre en la molécula del complejo.

CUADRO VII

Determinación del cobre del complejo
Método de Parkes

Toma de ensayo	KCN 0.1 N	Cu en T.de E.	Cu en la mol.
Nº 1 = 0.1712	14.6	0.04635	64.2
Nº 2 = 0.2024	16.7	0.0530	62.0
Nº 3 = 0.1250	11.0	0.0349	66.1
Nº 4 = 0.0923	7.5	0.0238	65.4
Nº 5 = 0.2406	18.2	0.0577	65.5

Se observa concordancia con los valores del cuadro VI

PROPIEDADES DEL COMPLEJO

Los cristales del complejo se presentan como tabletas exagonales de color azul algo más claro que el de otras tetraminas cúpricas con las cuales lo hemos comparado, sulfato, nitrato y cloruro.

Se trata de cristales estables que no son eflorescentes ni delicuescentes; hemos mantenido durante ocho meses, cristales del hidróxido tetramincúprico, separados de su líquido madre, perfectamente secos, comprobando que conservan todos sus caracteres, siendo su única transformación, una pequeña pérdida del amoníaco coordinado.

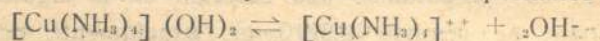
Los cristales son muy solubles en agua, aunque no podemos por el momento presentar datos sobre el coeficiente de solubilidad, pues la técnica de obtención es de escaso rendimiento, y los cristales tardan unos dos meses en formarse, por lo cual no hemos dispuesto de cantidad suficiente para realizar estas determinaciones.

Por la misma razón, no hemos hecho hasta el presente la curva de solubilidad del compuesto.

Los cristales son insolubles en alcohol etílico, alcohol metílico, éter etílico, éter de petróleo, cloriformo, acetona y benceno.

La solución acuosa del complejo es perfectamente estable hasta una concentración 0,168 M, pero al diluirla experimenta una rápida descomposición

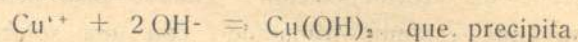
que se manifiesta por la aparición de flóculos celestes de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ cuyo mecanismo interpretamos así:



A mayor dilución tiene lugar:



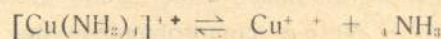
y entonces:



Hemos separado el precipitado del líquido madre y hemos tratado de identificar su naturaleza, habiendo comprobado que se trata del $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Por otro lado la solución restante no presentaba a los reactivos químicos, más que reacciones positivas de amoníaco.

Este proceso de descomposición se evita mediante la adición de amoníaco o sales amoniacales los que actúan en la segunda etapa de la reacción citada:



Este equilibrio presenta a determinadas temperaturas una constante de disociación dada, y que puede expresarse según la ley de masa activa en la siguiente forma:

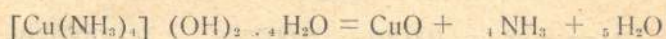
$$\frac{[\text{Cu}^{+}] [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{+}} = K$$

Al agregar al medio, amoníaco o sales amoniacales, se altera el equilibrio, el cual para restablecerse origina $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{+}$ haciendo desaparecer Cu^{+} hasta llegar un momento en que la cantidad de catión Cu^{+} en presencia, no es suficiente para alcanzar el producto de solubilidad del $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y por lo tanto no hay precipitación.

La solución madre amoniacal concentrada, disuelve la celulosa, propiedad desde antiguo conocida, muy usada en la industria, y que se conoce corrientemente con el nombre de Licor de Schweitzer.

Las soluciones acuosas del complejo son muy sensibles a las variaciones de temperatura, así una solución 0.168 M se descompone rápidamente a una temperatura de 50°.

El complejo al estado sólido se descompone totalmente a la temperatura del rojo sombra según la siguiente ecuación:



La solución del complejo 0.168 M se comporta frente a los reactivos analíticos del Cu^{+} en la forma habitual de las tetraminas cúpricas.

Se manifiesta pues como un complejo imperfecto, pues solamente es negativa la reacción del cobre frente a la soda diluida.

Las otras reacciones, por ejemplo frente al $[\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{K}$, y al H_2S , son francamente positivas.

Hemos hallado la conductividad del complejo. Para ello preparamos una solución en la siguiente forma: se disolvió 0,2210 gr. exactamente pesados en agua que contenía 1 c.c. de NH₃ concentrado (Merck, purísimo, dens. 0.890) para evitar los fenómenos de descomposición citados más arriba, puesto que estamos trabajando con una solución diluida. Una vez disuelto el hidróxido tetramincúprico en ese medio amoniaco se llevó a un volumen de 50 c.c. con lo cual se obtuvo una solución 4.42 o/oo o sea 0.0186 M.

Se efectuó también la conductividad de esa solución a los ocho días de preparada obteniéndose, como se ve en los Cuadros IX y X, resultados análogos. Se hizo por otro lado la conductividad de una solución amoniaco de la misma concentración, es decir 1 c.c. de amoniaco concentrado (dens. 0.890) y se llevó a 50 c.c. comprobándose que presenta una conductividad despreciable. Por lo tanto los valores obtenidos al hallar la conductividad de la solución del complejo en medio amoniaco pueden considerarse como conductividad del hidróxido tetramincúprico.

La solución acuosa presenta reacción alcalina intensa, aunque no hemos podido determinar hasta el momento su pH.

CUADRO VIII

Determinación de la capacidad de resistencia de la vasija electrolítica, utilizando solución de KCl 0.02 N a 25° de temperatura

R	a ₂₅	corrección	a corregido	r
150	402.5	+1.15	403.65	101.52
120	456.5	+1.20	457.70	101.27
100	498.0	+1.20	499.20	99.48
70	585.0	+1.25	586.75	99.38

401.63

Promedio de r = $\frac{401.63}{4} = 100.40$

X_{25° KCl = 0.02 N} = 0.002768

C = r · X = 100.40 × 0.002768 = 0.27790720

CUADRO IX

Determinación de la conductividad de una solución del complejo en medio amoniaco.

Se pesó 0gr.2210 del complejo; se disolvió en agua que contenía 1 c.c. de amoniaco (densidad 0.890, 31.5 %) y llevado a 50 c.c. Es una solución a 4.42 o/oo o sea 0.0186 M

R	a ₂₅	corrección	a corregido	r
100	436	+1.20	437.20	77.68
70	524	+1.25	525.25	77.44
50	599	+1.25	600.25	75.07
				230.19
Promedio de r =				$\frac{230.19}{3} = 76.73$
0.2210				50
118.5				x x = 26809.95 = Q
C				0.2779
X =				$\frac{0.2779}{76.73} = 0.00362$

Lv = X Q = 0.00362 × 26809.95 = 97.0520190

CUADRO X

Determinación de la misma solución del Cuadro IX a los 8 días de preparada

R	a ₂₅	corrección	a corregido	r
100	441	+1.20	442.20	79.29
80	487	+1.25	488.25	76.32
70	522	+1.25	533.25	76.78
50	602	+1.30	603.30	76.04

308.43

Promedio de r = $\frac{308.43}{4} = 77.10$

0.2779

X = $\frac{0.2779}{77.10} = 0.00360$

Lv = X Q = 0.00360 × 26809.95 = 96.515820

CUADRO XI

Determinación de la conductividad de una solución amoniaco

Se tomó un centímetro de amoniaco (dens. 0.89) y se llevó a 50 c.c.

R	a ₂₅	corrección	a corregido	r
500	549	+1.05	550.05	600.1
550	521	+1.05	522.05	600.7
600	502	+1.00	503.05	607.4
650	477	+0.95	477.95	595.0
700	464	+0.95	464.95	608.3

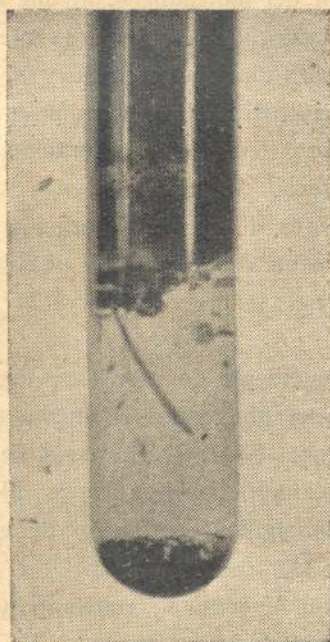
Nota: X = khi L = lambda Q = phi

$$\text{Promedio de } r = \frac{3012.5}{5} = 602.5$$

$$p = vd = 1 \times 0.89 = 0.89 \text{ gr.}$$

$$\begin{array}{l} 31.5 \text{ — } 100 \text{ grs. de solución} \\ x \text{ — } 0.83 \quad \quad \quad x = 0.83 \text{ gr. de } \text{NH}_3 \text{ puro} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 0.28 \text{ — } 50 \\ 17 \text{ — } x \quad \quad \quad x = 3035.71 = Q \end{array}$$



$$X = \frac{C}{r} = \frac{0.2779}{602.5} = 0.00046$$

$$Lv = Q X = 3035.71 \times 0.00046 = 1.3964266$$

— CONCLUSIONES —

- 1º Describimos una técnica de preparación al estado cristalino, del hidróxido tetramincúprico.
- 2º La fórmula del complejo hallado es:

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$
- 3º Al estado sólido y en solución acuosa presenta todos los caracteres de las tetraminas cúpricas conocidas.

— BIBLIOGRAFIA —

- (1) Ephraim F. - Química Inorgánica. Ed. española 1928. pág. 388
- (2) Pascal P. - Traité de Chimie Minerale VIII 1933, 456 pág.
- (3) Malagutti y Sarzeau. Ann. Chim. Phys. 9, pag. 438 (1844)
- (4) Dawson y McCrae - J. Chem. Soc. 77, pag. 1257 (1900)
- (5) Bonsdorff - Z. Anorg. Chem. 41, pag. 184 (1904)
- (6) Hantzsch y Robertson - Ber. 41 p. 4332 (1908)
- (7) Peligot - C. R. 53, pag. 209 (1861)
- (8) Indices del Chemical Abstracts desde 1926 hasta la fecha.

TEORIA DE LOS INDICADORES DE LA PRECIPITACION

INDICADORES DE ADSORCION

Por MARIA MERCEDES R. R. DE MENAFRA

Profesora de Análisis Cuantitativo
de la Facultad de Química y Farmacia

I — INTRODUCCION

Hasta hace muy poco tiempo, en hidrovolumetría, no se usaban otros indicadores internos que los de la neutralización, como ser: la fenolftaleína, la heliantina, el azul de bromotimol, etc., y los de la oxidación — reducción o redox, como ser: el azul de metileno, la difenilamina, etc. En las volumetrías por precipitación, el final de reacción se acusaba:

1) Por la aparición o desaparición de un precipitado blanco o coloreado, como ser, la del yoduro

mercúrico, de color rojo, en la dosificación de yoduros por las sales mercúricas.

2) Por la formación de un compuesto coloreado, soluble, débilmente ionizado, que comunica su color al líquido, como ser el sulfocianuro férrico, cuya coloración roja indica el final de la reacción en la dosificación de cloruros por el procedimiento de Volhard.

3) Por la aparición de un segundo precipitado coloreado, como en el caso de la dosificación por el procedimiento de Mohr, en el cual el final de la reacción se anuncia por la aparición del precipitado