Apuntes de Química Inorgánica

2.° Curso

Teoría de la Coordinación de Werner

TRANSFORMACIONES DEL CONCEPTO DE VALENCIA

Recordando los conocimientos anteriores, los compuestos sencillos no ofrecen dificultad de ninguna especie para comprender su constitución. Sin embargo, según esto, una sustancia de valencia saturada no debía unirse con otras; pero aparecen las combinaciones moleculares, formadas por compuestos saturados que se combinan. Sobre esto se basa el estudio de Werner.

Del punto de vista teórico nos da la explicación para miles de sustancias minerales cuya constitución se hacía inexplicable. Además la teoría de Werner hace muy parecida la Química Mineral o Inorgánica con la Orgánica, por la vastísima cantidad de compuestos nuevos que ella hace posibles. Del punto de vista práctico no ofrece, sin embargo, gran interés. Del Cobalto, por ejemplo, se conocen más de dos mil compuestos complejos.

Werner, al enunciar su teoría, estudia la variación o evolución de las ideas sobre la valencia.

La valencia ha servido para dar una expresión numérica para la afinidad intramolecular. La expresión gráfica de la valencia sería la fórmula estructural.

Primitivamente, las fórmulas de estructura son lineales, en cadena, poco a poco, van tendiendo al núcleo (átomo central).

Primitivamente también se atribuyó a todos los elementos igual valor, pero se anotó un primer hecho: (trabajos de Williamson) la existencia de poliácidos y polibases. Entonces hay que modificar esas fórmulas. Ejemplo: el FeOH pasa a ser el $Fe(OH)^3$ y la noción de valencia tiene que variar. En la fórmula a cadena se presentaba:

Fe - O - H

En la actual:

```
   /OH
Fe—OH
   \OH
```

(obsérvese la tendencia al núcleo central).

Se va gozando así de una evolución y se pasa insensiblemente de la fórmula de cadena a la de núcleo central.

Ejemplo: El ácido sulfúrico:

Antes:

H-O-O-S-O-O-H

Hoy:

```
      O
      ||
O = S — OH
      |
      OH
```

Acido clórico:

Antes:

Cl-O-O-O-H

Hoy:

```
      O
      ||
O = Cl — H
      ||
      O
```

Cuando se encontraban un elemento de valencia variable, en la teoría antigua (en

BIBLIOTECA - QUIMICA

la actualidad aún se considera ventajoso el que se pudiera encontrar un elemento valencia, invariable), no tenían más remedio que acudir a artificios a veces complicadísimos para equilibrar la nueva fórmula con la valencia invariable. Ejemplo:

Cloruro férrico:

$$Fe \equiv (Cl)^3$$

y cloruro ferroso:

$$\begin{array}{l} Fe = (Cl)^2 \\ | \\ Fe = (Cl)^2 \end{array}$$

y el error aparece como subsanado, pero resulta que la fórmula del cloruro ferroso hallada por la determianción del peso molecular, no era esa, y entonces no hay más remedio que modificar la valencia.

Para muchas sustancias se halla explicación, pero para otras es imposible.

Werner fué uno de los primeros en estudiar los complejos y empezar a dar la constitución de los mismos a cadena. A esas combinaciones de moléculas en vez de átomos se las llama combinaciones moleculares y para las primeras halladas se sigue la teoría explicativa de las otras. Ejemplo: Complejo de cobalti-amonia $CoCl^2.6NH^3$ al que se le atribuía esta fórmula:

$$Cl\text{-}NH^3\text{-}NH^3\text{-}NH^3\text{-}Co\text{-}NH^3\text{-}NH^3\text{-}NH^3\text{-}Cl$$

pero esta fórmula no responde a la estructura verdadera. Hoy se expresa así:

$$\left[\begin{array}{ccc} NH^3 \diagdown & & \diagup NH^3 \\ NH^3 - & Co & - NH^3 \\ NH^3 \diagup & & \diagdown NH^3 \end{array}\right] Cl^2$$

Quien mantuvo primero la fórmula de la valencia invariable fué Kekulé. Kekulé decía que planteada la teoría de Dalton, unas veces un átomo se une con otros dos, otras veces con sólo uno de otra sustancia; entonces dice lo siguiente: "La valencia es una propiedad del átomo, y es invariable para cada átomo". Encuentra un apoyo profundo para esto en la Química Orgánica, pues en los miles de combinaciones estudiadas, el carbono aparece siempre como tetravalente. Y si bien tenemos el óxido de carbono en el que no hay más remedio que admitir o que el carbono actúa como divalente o que el oxígeno actúa como tetravalente. Hoy sabemos que el carbono puede actuar como di, tri y tetravalente. Pero poco a poco, hay que ir aceptando que la valencia es variable.

El carbono se mantiene con valencia invariable (tetravalente) hasta que en 1902 Gomberg señala casos de trivalencia en dicho elemento; pero los otros elementos, no.

La idea de valencia como propiedad específica del átomo tiene que modificarse en el sentido de valencia como capacidad de combinación de un átomo frente al hidrógeno.

Y parece a primera vista que en un elemento pueda ser valorada su valencia cuando se combina directamente con el hidrógeno y entonces el problema es fácil de resolver.

Pero cuando el cuerpo no se combina directamente con el hidrógeno buscamos combinarlo con un equivalente como el cloro o el fluor, por ejemplo, y entonces aparece una contradicción: dos átomos monovalentes, uno frente al otro, frente a otro elemento pueden comportarse con otra valencia y no podemos aceptar entonces los resultados obtenidos con el equivalente como exactos.

Entonces se esbozan las nuevas ideas: "La valencia de un elemento, no es sólo variable oscilando entre un máximo y un mínimo, sino que depende del otro elemento con que se combina".

Señalamos que dentro de la valencia invariable, duplicando las fórmulas podríamos explicar teóricamente las anomalías, pero no podríamos conseguirlo en la práctica.

Ejemplo: Diferentes valencias del manganeso frente al oxígeno, hidrógeno y cloro.

Idem. del hierro en el ácido férrico (heptavalente) y frente al oxígeno y frente al cloro.

"Aún hay más, — dice Werner — la valencia varía con las condiciones exter-

nas, temperatura y presión". El carbono a la temperatura ordinaria es tetravalente con el oxígeno (CO^2). Si elevamos la temperatura, se disocia y aparece el carbono divalente en el óxido de carbono. Pero hay más, hay sustancias que en estado gaseoso, según sea la presión tienen valencia variable.

Sintetizando:

"La valencia no es invariable para cada elemento".

"Para un elemento, varía según el elemento que se une al primero".

Werner no sólo determina sino que hace notar que la valencia depende además de la posición que el cuerpo ocupa en la tabla de los elementos de Mendelejieff. Ya hicimos notar en ella la diferencia de valencias con respecto al hidrógeno (varía de cero a cuatro y de cuatro a cero); y con respecto al oxígeno (aumenta continuamente desde cero hasta ocho).

La valencia es, pues, completamente variable de acuerdo a muchos factores.

La valencia debe estar de acuerdo con algo que nos da la fórmula de estructura. Debe responder a algo que responda a sus variaciones. Esta es la tentativa de Werner.

Para él, la valencia es un valor numérico de combinación que oscila con un máximo; que no es una fuerza dirigida (simbolismo) y llega así a crear su teoría que nos da cuenta de todos estos hechos y que se llama: "Teoría de la Coordinación de Werner". Esta teoría nos va a permitir explicar algo de lo que la vieja teoría no explicaba.

Werner, al enunciar su teoría, hace dos distinciones en cuanto a los compuestos:

1.º Compuestos primarios o de valencia. En realidad, estos compuestos son los que ahora conocemos por binarios. Los compuestos que con dos elementos, ven sus valencias completas. Ejemplo: los ácidos halogenados, etc.

2.º Compuestos moleculares en los que las moléculas se comportan como átomos. También los llama compuestos de orden más elevado. Ejemplo: AB es un compuesto primario de valencias saturadas; CD está en las mismas condiciones. Pero AB y CD se combinan para darnos:

$$AB + CD = \left\{ \begin{array}{ccc} & C & \\ A & & B \\ & D & \end{array} \right\}$$

en el que las moléculas representan el papel de los átomos.

En esta categoría establece también una subdivisión:

a) Los compuestos oxigenados u óxidos que fijando agua dan hidratos o ácidos oxigenados.

b) Los compuestos del amoníaco con los metales.

c) Las sales dobles.

Si bien los primeros (compuestos primarios) se explican por la valencia, los otros no.

Werner saca pruebas de que debe irse a la teoría de los compuestos de adición y de sustitución.

a) De adición o sea de unión de moléculas ya saturadas. Ejemplo: las combinaciones del anhidrido sulfúrico con el agua, ácido clorhídrico y amoníaco:

$$O^3S + \left\{ \begin{array}{l} OH^2 \\ Cl\,H \\ NH^3 \end{array} \right. = O^3S \left\{ \begin{array}{l} OH^2 \\ Cl\,H \\ NH^3 \end{array} \right.$$

El anhidrido sulfúrico más esos compuestos saturados nos da nuevos compuestos que son:

El ácido sulfúrico.

La clorhidrina sulfúrica.

La amina sulfúrica.

Todo hace suponer que el elemento más electro positivo de una molécula está unido con el más electro negativo de la otra. El supone que las uniones se hacen en esa forma. Desarrollo de una de ellas, por ejemplo:

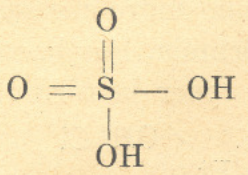
Acido sulfúrico:

$$\begin{array}{ccc} & O & \\ & \| & \\ O = & S & \ldots\ldots O = H^2 \\ & \| & \\ & O & \end{array}$$

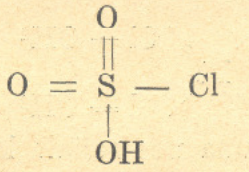
¿Cómo explica la doctrina de la valencia estas fórmulas?

Las explica por la ruptura de las dobles ligaduras del oxígeno creando oxhidrilos:

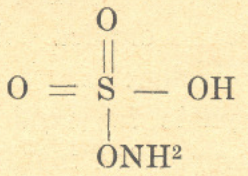
En el ácido sulfúrico:



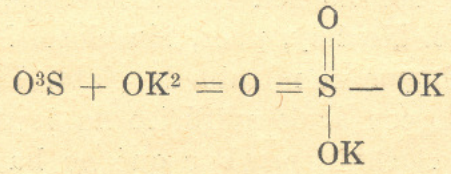
En la clorhidrina sulfúrica:



En la amina del ácido sulfúrico:



Pero cuando las uniones son de elementos monovalentes, esto no puede ser, pues es imposible suponer un desdoblamiento. ¿Cómo explicar entonces? Ejemplo: Reacción del anhidrido sulfúrico con el óxido de potasio:



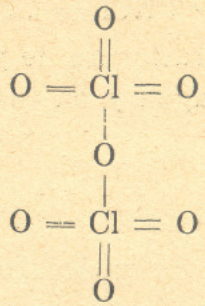
eso se explica fácil. Pero, ¿cómo explicar la reacción que se produce entre el cloruro de potasio y el tricloruro de oro?

$$KCl + AuCl^3 = K(AuCl^4)$$

No está demostrado, pero se puede asegurar en estos casos lo dicho anteriormente respecto a las uniones entre elementos electro-positivos y electro-negativos.

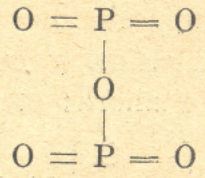
Todavía hay consideraciones especiales: Tenemos óxidos como los óxidos de osmio y de ruthenio que no actúan sobre el agua debiendo hacerlo como los demás. (OsO^4 y RuO^4).

Vamos a ver, por ejemplo, en el anhidrido clórico: Según las teorías de la Valencia, las uniones debieran efectuarse según la siguiente fórmula desarrollada:



y en cambio el ácido clórico en vez de tener siete hidrógenos ácidos es un ácido básico oxigenado monoácido, teniendo la siguiente fórmula: $HClO^4$.

Lo mismo sucede con el anhidrido fosfórico: (P^2O^5)



que debía fijar más de las tres moléculas de agua fija para formar el ácido, pues hay más de tres dobles ligaduras del oxígeno.

Observando las fórmulas de los ácidos clórico, sulfúrico y fosfórico, podemos ver un hecho curioso:

$$H(ClO^4)\,; \quad H^2(SO^4)\,; \quad H^3(PO^4)$$

vemos que el oxígeno aparece como limitado a cuatro átomos en esos ácidos. Luego, su composición sería independiente del número de uniones dobles con el oxígeno. Los óxidos de Osmio y Ruthenio ya con cuatro átomos de oxígeno no fijarían hidróxilos, lo que explicaría la pasividad de los óxidos de dichos metales frente al agua como se hizo notar anteriormente.

Werner termina diciendo que no puede ser la doble atadura del oxígeno la causa de estos compuestos.

En los compuestos de metal-amonia, etc., la doctrina de valencia no nos puede dar la fórmula. Ejemplo: el tetracloruro de platino fija dos moléculas de ácido clorhídrico y nos da el ácido cloroplatínico que es un ácido bibásico:

$$H^2\,Pt\,Cl^6$$

y que desarrollado se expresa:

$$PtCl^4 + 2HCl = Cl^4\,Pt.\overset{HCl}{HCl}$$

ese mismo tetracloruro de platino fija dos moléculas de agua y da también un ácido bibásico:

$$PtCl^4 + 2H^2O = Cl^4\,Pt.\overset{H^2O}{H^2O}$$

también fija dos moléculas de amoníaco y da un compuesto que no se ioniza, lo que demuestra que en él no hay cloro-iones:

$$PtCl^4 + 2NH^3 = Cl^4\,Pt.\overset{NH^3}{NH^3}$$

y el

$$PtCl^4 + KCl + NH^3 = Cl^4\,Pt.\overset{NH^3}{KCl}$$

que es un compuesto que funciona como un ácido monobásico, y esto lo podemos escribir así, por ahora:

$$\left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl^4\,Pt \\ NH^3 \end{matrix}\right\} K$$

y las fórmulas no se pueden encontrar dentro de la doctrina de la valencia.

La fórmula del ácido cloroplatínico fué estudiada por Blomstrand, de acuerdo a sus propiedades como:

$$\begin{matrix} Cl\diagdown & \diagup Cl = ClH \\ & Pt \\ Cl\diagup & \diagdown Cl = ClH \end{matrix}$$

aparecen en ella como puede verse, dos especies de cloro, una monovalente y otra trivalente.

Para el ácido hidroplatínico hay dos fórmulas, y en realidad hay dos compuestos. Una de las fórmulas es debida a Cleve y la otra a Jörgensen.

Fórmula de Cleve:

$$\begin{matrix} Cl\diagdown \\ Cl\text{—}Pt - NH^3 - NH^3 - Cl \\ Cl\diagup \end{matrix}$$

Fórmula de Jörgensen:

$$\begin{matrix} Cl\diagdown & \diagup NH^3 - Cl \\ & Pt \\ Cl\diagup & \diagdown NH^3 - Cl \end{matrix}$$

ninguna de esas dos fórmulas halladas responde a las propiedades del cuerpo.

Para el cloruro de platino-amonio y potasio se daba como fórmula:

$$\begin{matrix} Cl\diagdown & \diagup Cl - Cl - K \\ & Pt \\ Cl\diagup & \diagdown NH^3 - Cl \end{matrix}$$

Para el ácido hidro-cloro-platínico no se encuentra fórmula. Por la manera de formarse debía tener la fórmula:

$$\begin{matrix} Cl\diagdown & \diagup OH^2\,Cl \\ & Pt \\ Cl\diagup & \diagdown OH^2\,Cl \end{matrix}$$

y otra:

$$\begin{matrix} Cl\diagdown & \diagup Cl = OH^2 \\ & Pt \\ Cl\diagup & \diagdown Cl = OH^2 \end{matrix}$$

Pero ninguna nos señala la relación con el ácido platínico.

Termina Werner diciendo que la teoría de la valencia no explica esto, aún admitiendo las polivalencias.

El, por su parte, las explica así:

1.º Los compuestos metal amónicos:

$$Cl^4\,Pt + 2\,NH^3 = Cl^4\,Pt.\overset{NH^3}{NH^3}$$

(hay dos compuestos) la explicación de los dos compuestos es que en el espacio están formados de distinta manera al desarrollar sus fórmulas estereoquímicas.

Los dos no son conductores de la corriente. No hay, pues, ión cloro. No precipitan por el nitrato de plata. Tratados en frío con ácido sulfúrico no desprenden ácido clorhídrico. ¿Por qué no hay iones cloro? Porque el cloro está unido directamente al platino. Si el cloro estuviera unido al nitrógeno sería un cuerpo análogo al cloruro de amonio y tendríamos iones cloro.

¿Cuál es la fórmula? Hay tres fórmulas posibles:

$$\begin{matrix} Cl\diagdown & \diagup Cl\ NH^3 \\ & Pt \\ Cl\diagup & \diagdown Cl\ NH^3 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} Cl\diagdown & \diagup NH^3\,Cl \\ & Pt \\ Cl\diagup & \diagdown NH^3\,Cl \end{matrix}$$

$$Cl^4Pt\begin{matrix}\diagup NH^3 \\ \diagdown NH^3\end{matrix}$$

Werner dice: "Sin perturbar las moléculas de amoníaco, la primera fórmula no

corresponde por: podemos reducir la sal sacando dos cloros y pasamos a un cuerpo igual con dos cloros no disociables. ¿Son los de la derecha? Debía desprender amoníaco por quedar éste un momento libre, pero esto no pasa. Entonces son los de la izquierda; (es posible por doble descomposición con sales de plata preparar un compuesto a partir del $Cl^2 Pt(NH^3)^2$ de fórmula $X^2 Pt(NH^3)^2$ sin provocar perturbaciones en la situación del amoníaco.

En la segunda, el Cloro estaría unido al Nitrógeno y se comportaría como el cloruro de amonio, ionizándose, lo que ya dijimos que no sucedía.

Entonces ya no queda más remedio que admitir la tercera. Es decir, quedando la máxima valencia al platino, no puede ser. Tenemos que aceptar entonces el punteado que nos representa en estos casos a las **valencias secundarias.**

¿Cómo demuestra Werner que la unión en esta clase de compuestos se efectúa por el elemento más electro positivo con el más electro negativo (caso del cloruro de platino con el amoníaco)? Lo demuestra por medio del nitrógeno de la pyridina.

Del mismo modo se pueden demostrar las combinaciones del tetracloruro de platino con las dos moléculas de agua:

$$Cl^4Pt \begin{cases} OH^2 \\ OH^2 \end{cases} \quad \text{(ácido platínico)}$$

de igual manera para el compuesto:

$$Cl^4Pt \begin{cases} ClH \\ ClH \end{cases} \quad \text{(ácido cloro-platínico)}$$

Cuando un compuesto cuyos componentes primarios tienen su valencia saturada, todavía su afinidad no está satisfecha y puede unirse con moléculas también saturadas cuya valencia está saturada.

De este modo podemos expresar para la formación del ácido sulfúrico con el anhidrido sulfúrico:

$$O^3 S \text{ - - - - } OH^2$$

La afinidad se presenta aún en las moléculas neutras como pudiendo actuar todavía por medio de valencias auxiliares que actúan como las principales, pero no pudiendo unir más que moléculas a diferencia de las otras (valencias primarias que unen átomos o radicales).

De aquí ya se va señalando una diferencia que conviene tener en cuenta; la afinidad se manifiesta: 1.º, por valencias principales; 2.º, una vez satisfechas éstas se manifiesta por las valencias auxiliares o secundarias; y 3.º, que las uniones se hacen por el átomo metálico lo demuestra con compuestos que no están disociados en agua. Ejemplo:

$$\begin{matrix} Cl \diagdown & \\ & Pd. \\ Cl \diagup & \end{matrix}$$

cloruro paladioso que no se disocia en el agua y que con el óxido de carbono nos dá:

$$\begin{matrix} Cl \diagdown & & \diagup CO \\ & Pd & \\ Cl \diagup & & \diagdown CO \end{matrix}$$

(compuesto de adición)

Puede dar compuestos con las arsinas y las fosfaminas: R es un radical orgánico:

$$\begin{matrix} Cl \diagdown & & \diagup AsR^3 \\ & Pd & \\ Cl \diagup & & \diagdown AsR^3 \end{matrix}$$

El nitrito de cobalto, no es conductor; esto es, no se ioniza:

$$\begin{matrix} O^2 N \diagdown & \\ O^2 N - & Co \\ O^2 N \diagup & \end{matrix}$$

pero fija tres moléculas de amoníaco:

$$\begin{matrix} O^2N \diagdown & & \diagup NH^3 \\ O^2N - & Co- & - NH^3 \\ O^2N \diagup & & \diagdown NH^3 \end{matrix}$$

Otro detalle: los ácidos débiles no desalojan al radical nitrito como en el caso del radical nitrito en el nitrito de sodio. Este compuesto formado con el amoníaco tampoco es conductor ni es en él desalojable el radical nitrito. Esta clase de compuestos son los que se llaman compuestos de adición o sea, formados por moléculas neutras. Ejemplo:

$$\begin{matrix} Cl \diagdown & \\ Cl - & Tl \\ Cl \diagup & \end{matrix} \quad \text{(cloruro de talio)}$$

se une con tres moléculas de pyridina:

```
Cl \   / Py
Cl —Tl- - Py
Cl /   \ Py
```

PRODUCTOS DE INTERPOSICICION

Son los productos de sustitución, según Werner.

Volviendo al compuesto nitrito de cobalto y amonia:

```
O²N \   / NH³
O²N —Co- - NH³
O²N /   \ NH³
```

fija una molécula más de amoníaco y nos da:

```
NH³ \   / NH³-NO²
O²N —Co- -NH³
O²N /   \ NH³
```

este compuesto, es conductor y uno de los radicales nitrito es desalojable por un ácido débil. La estructura general ha sido, pues, cambiada.

Como ese caso hay varios análogos. Lo curioso es que ese compuesto puede fijar otra molécula de amoníaco y cuando lo hace, sale otro radical nitrito a ionizarse:

```
NH³ \   / NH³-NO²
O²N —Co- - NH³-NO²
NH³ /   \ NH³
```

y si le agregamos otra molécula de amoníaco más, sale el tercer radical nitrito a ionizarse; cuando han pasado los tres al estado de ión, el cuerpo ya no se combina con más moléculas de amoníaco.

La explicación de este hecho se la sugirió a Werner lo que sucede en el caso del yoduro de metilo con el amoníaco:

```
H \
H — C — I + NH³
H /
```

que nos da el yoduro de metil-amonia en el que aparece el yodo comportándose como yodo ión según:

```
H \
H — C - N - I
H /     |
        H³
```

esta fórmula es la derivada del comportamiento del compuesto.

Los radicales ácidos que no se manifiestan como ionógenos (caso del nitrito de cobalto) a medida que se agregan moléculas de otro cuerpo van apareciendo como iones. De esto podemos sacar que aunque las valencias primarias y secundarias estén saturadas, todavía puede manifestarse la afinidad, pero entonces, modificándose la estructura.

¿Cómo se puede explicar eso? ¿Es como lo suponemos en el caso del yoduro de amonio a partir del yoduro de metilo y el amoníaco? Wermer dice: "Es imposible determinar por los métodos corrientes la posición de las uniones indirectas. Lo único que se puede afirmar como en el caso del nitrito de cobalto es que el cuerpo estaría representado así:

```
[ O²N \   / NH³ ]
| O²N —Co- - NH³ |
[ O²N /   \ NH³ ]
```

y cuando se fija un nuevo amoníaco aparecería así:

```
[ O²N \   / NH³ ]
| O²N —Co- - NH³ | NO²
[ NH³ /   \ NH³ ]
```

pero no podemos decir nada acerca de cual de los tres nitritos ha sido desalojado.

En los compuestos de adición, el nitrito debe tener su nitrógeno unido directamente al cobalto (lo sabemos por el nitrito de cobalto). Está unido fuertemente, los radicales negativos están en la primera esfera de atracción. Entra una molécula de amoníaco y ocupa el sitio del nitrito. Este, ya no puede estar unido directamente, hay algo que se interpone, que impide que el nitrito siga atraído directamente; está atraído todavía, pero más débilmente, adquiriendo entonces movilidad, conductibilidad y propiedades ionógenas.

De modo que tenemos entonces: uniones directas (valencias principales, y auxiliares o secundarias) y uniones ionógenas o indirectas.

Puesto que la distancia de los átomos unidos indirectamente al átomo central es mayor, debe esperarse que tales átomos

tendrán particularidades determinadas. Recuérdese que los elementos de mayor volumen atómico tienen mayor tendencia a formar iones.

Resumiendo:

CLASES DE UNIONES:

Valencias principales. — Las que unen los átomos entre sí. Llegan hasta un valor máximo.

Valencias secundarias o auxiliares. — Las que unen moléculas entre sí. Pero la afinidad no está aún agotada (uniones ionógenas). El máximo de ellas depende de la clase de iones de que se trata. En general, el máximo de valencias principales y secundarias es de seis, variando a veces de cuatro a ocho.

En algunos casos se hace difícil hallar la constitución de los cuerpos por la dificultad en hallar el peso molecular.

El cloruro platinoso fija una molécula de tricloruro de fósforo; se explicaría así:

```
Cl \
     Pt .... PCl3
Cl /
```

pero si fuera el doble ya no podría ser esa, la fórmula, pues podríamos disponerla así:

```
Cl \   / Cl \   / PCl
     Pt       Pt
Cl /   \ Cl /   \ PCl

Cl \   / Cl \   / PCl3
     Pt       Pt
PCl3 /   \ Cl /   \ Cl
```

NUMERO DE COORDINACION

Werner llama Número de Coordinación al número de átomos, radicales o moléculas unidas al átomo central (caso del cobalti-amonia).

Ese número, tenemos que considerarlo como el número máximo de Coordinación.

Cuando el número máximo de Coordinación ha sido alcanzado, el compuesto se llama **saturado.** Es en la clase de compuestos del Cobalto donde ha sido posible estudiarlo mejor. En otras clases de compuestos, aún no se conoce el Número Máximo de Coordinación.

¿Cómo se determina el Número Máximo de Coordinación? Estudiando la serie de compuestos; viendo hasta cuándo pueden fijar radicales, elementos o átomos.

Entre los cuerpos que se prestan fácilmente a este estudio están los llamados metal-aminas, hidratos y diversas sales.

El Número Máximo de Coordinación en los diversos compuestos es generalmente de seis y también es generalmente independiente de la naturaleza del átomo central. Ejemplo:

$[Co(NO^2)^6]R3$

$\begin{bmatrix} Fl^4 \\ Co(OH)^2 \end{bmatrix} (NH^4)^2$

$\begin{bmatrix} (NH^3)^2 \\ Co(NO^2)^4 \end{bmatrix} R$

$[Co(NH^3)^6]X3$

$\begin{bmatrix} Cl^2 \\ Pt(CN)^4 \end{bmatrix} R2$

$\begin{bmatrix} (NH^3)^2 \\ Pt(Cl)^4 \end{bmatrix}$

$\begin{bmatrix} NO \\ Fe(Cy)^5 \end{bmatrix} R2$

$[Al\,Fl^6]R3$

$[Si\,Fl^6]R2$

R representa un radical ácido o básico, según sea.

Ahora viene la pregunta de si el número máximo es siempre seis. No, hay excepciones como el carbono, por ejemplo, cuyo número máximo es cuatro (coincide con la valencia). En los vecinos del carbono, donde la valencia difiere del Número de Coordinación (Boro, Nitrógeno trivalentes) en ellos, también el número máximo asciende a cuatro. Ejemplo: el Boro trivalente, fija una de ácido fluorhídrico y da:

```
Fl \
Fl — B .... FlH
Fl /
```

que podríamos llamar ácido hidrofluobórico.

El Nitrógeno trivalente en el amoníaco fija un ácido y da las sales de amonio:

$$[NH^4]R$$

Hay también elementos que tienen por Número Máximo de Coordinación, ocho. Ejemplo:

$$[Mo\ Cy^8]K^4$$

las sales amoniacales dobles:

$$Ba\ Cl^2\ (NH^3)^8$$

Hasta ahora vimos que el número de coordinación es ocupado por un radical, molécula o átomo monovalente. Los átomos, moléculas o radicales bivalentes, ¿cuántas posiciones de Coordinación (número máximo) ocupan? Los elementos bivalentes pueden ocupar una o dos posiciones de Coordinación. Los radicales bivalentes lo mismo. Ejemplo de cuándo un elemento funciona ocupando dos posiciones de Coordinación:

$$\left\{ \begin{matrix} O \\ Me\ Fl^4 \end{matrix} \right\} \quad \text{(Me, significa metal)}$$

Hay también átomos trivalentes que ocupan una posición en Coordinación.

Ejemplo:

$$\left\{ \begin{matrix} N \\ Os\ Cl^5 \end{matrix} \right\} R^2$$

En general, los elementos bivalentes funcionan también como monovalentes.

Ejemplo en el Wolframio (Tungsteno):

$$\left\{ \begin{matrix} O^2 \\ Wo\ Fl^4 \end{matrix} \right\} (NH^4)^2$$

En los radicales pasa lo mismo, sobre todo en los radicales correspondientes al ácido carbónico, al oxálico y al sulfúrico que se presentan en las dos maneras: (caso corriente: (IO) Ag). Ejemplo:

$$\left\{ \begin{matrix} & /O\backslash & & /(NH^3)^4 \\ OC & & Co & \\ & \backslash O/ & & \end{matrix} \right\} X$$

El radical carbónico ocupa dos posiciones de Coordinación. Lo mismo pasa para el oxálico. Se comportan exactamente lo mismo que los compuestos mono-ácidos de las metal aminas.

$$X \left\{ (H^3N)^4\ Co \begin{matrix} /X \\ \\ \backslash X \end{matrix} \right\} + NH^3 = X^2\ [(H^3N)^5\ Co - X]$$

En este caso, hay interposición del amoníaco. Ejemplo:

$$X \left\{ (H^3N)^4\ Co \begin{matrix} /O\backslash \\ \\ \backslash O/ \end{matrix} CO \right\} + NH^3 = X \left\{ (NH^3)^4\ Co \begin{matrix} /NH^3\text{-}O \\ \\ \backslash O - CO \end{matrix} \right\}$$

el radical unido por una sola posición de Coordinación y no es disociable. Queda allí un radical bivalente ocupando una sola posición de coordinación.

Caso de dos posiciones de Coordinación ocupadas por un radical:

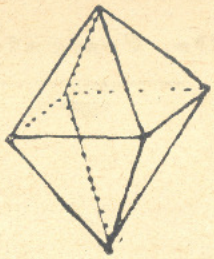
$$[O^4S.\ Pt.\ (NH^3)^4] \times 2$$

¿Qué interpretación les da Werner a estos números de Coordinación? Según él, dicho número representa el número de átomos, radicales o moléculas unidos directamente al átomo central. Desde luego, son los que están en la primera zona de influencia del átomo central.

Recordando los estudios de Estéreo-química de Le Bel y Van't Hoff (átomo tetraédrico del Carbono), hay que hacer notar que el Metano (compuesto saturado), no es conductor ni disociable (iónicamente), pero si le interponemos algo, se hace disociable. (Otro caso más claro lo constituye el yoduro de metil-amonia ya tratado).

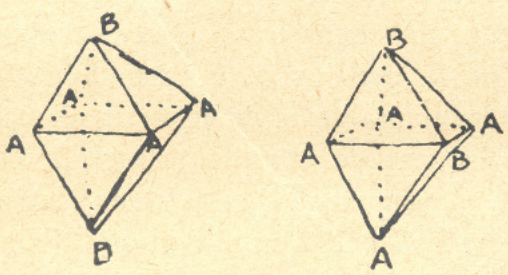
De ese hecho de que la mayoría de los compuestos, independientemente del átomo central tienen como número máximo seis, él supone que los átomos de la molécula

de un elemento están situados en los vértices de un octaedro regular:



Ejemplo: El compuesto Me $\begin{matrix} 4\,A \\ 2\,B \end{matrix}$

Podemos representarlo de dos maneras:



que dan dos isómeros estéreo-químicos de posición.

Hoy día está plenamente probada la existencia de esta clase de isómeros en la Química Inorgánica. Según la concepción de Werner, encontraremos isómeros que seguirá exactamente las leyes de la Estéreo-química.

En el caso de los compuestos de Número Máximo de Coordinación igual a ocho, no abriremos opinión por ahora.

Conviene señalar en el cloruro platínico por ejemplo:

$$\begin{matrix} & Cl \\ Pt & \\ & Cl \end{matrix}$$

puede fijar dos moléculas de amoníaco:

$$\begin{matrix} NH^3 & & Cl \\ & Pt & \\ NH^3 & & Cl \end{matrix}$$

y el Número Máximo no ha sido alcanzado aún. Puede fijar otro amoníaco pero sale fuera del grupo un cloro y fijando otro amoníaco más, salta el otro cloro sin haber el compuesto alcanzado el Número Máximo de Coordinación. Contrariamente a los otros compuestos, aquí salta el cloro antes de alcanzar el número seis general como en el caso del nitrito de cobalti-amina.

Werner dice entonces: "Sin prejuzgar, la transformación de un no-ión en ión no puede ser como en los casos de sustitución por interposición, debido a la completa saturación del Número Máximo de Coordinación o posiciones de Coordinación.

"El número de valencias auxiliares que están saturadas cuando el primer residuo ácido se ioniza se le debe llamar Número de Valencia Auxiliar o Valencias Auxiliares Yonógenas".

(Continuará).

LABORATORIOS BOMÉ
COSTA, PERERA Y GARCIA
QUIMICOS FARMACEUTICOS

Un nuevo producto de nuestro laboratorio
Sulfato de Sodio purísimo: cristalización tipo
Sal de Karlsbad
Presentado en envases de un kilo

MINAS 1077 MONTEVIDEO