

W. Reyes

Anales

DE LA

ASOCIACION DE QUIMICA Y
FARMACIA DEL URUGUAY

(REVISTA)



DIRECCION Y ADMINISTRACION
Avda AGRACIADA 1464 (Piso 14)
MONTEVIDEO (Uruguay)

Reacciones Microquímicas de diferenciación de algunas Pentaminas del Cobalto

por

LUIS ALBERTO BRAVO

Doctor en Química
Profesor de la Universidad de Montevideo

(Trabajo presentado en las Sesiones Químicas Rioplatenses (Primera Reunión) realizadas en Montevideo, Diciembre 1940).

SUMMARY

Solutions of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Cl}_2$ gives different and characteristic micro crystals with each of the following anions: chromate, dichromate, oxalate and with Mercuric dichloride. In all the cases the crystals can serve for the rapid identification of the complexes.

Solutions of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ in presence of the same reactives do not precipitate but the reaction is positive with aqueous solutions of picric acid - (1 %), and the precipitated is perfectly crystalline.

The crystals of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Cl}_2$ are very instables and the author has denominated this property "crystalline fugacity".

INTRODUCCION

La clasificación y diferenciación de los complejos, pueden efectuarse siguiendo distintos métodos que para mayor simplicidad se clasifican en tres grandes grupos: métodos físicos, físico-químicos y químicos.

Dentro de los métodos físicos incluimos el estudio de los espectros de difracción de rayos X, los espectros Raman de dispersión, el estudio cualitativo y cuantitativo del magnetismo (para y diamagnetismo).

Entre los métodos físico-químicos colocamos las medidas del poder rotatorio de los complejos activos, las medidas de conductividad, determinación de constantes crioscópicas y ebulloscópicas y además, en un grado de menor importancia, para los complejos perfectos, la determinación del calor de disolución y los datos de tensión de vapor.

Los métodos químicos son los métodos analíticos basados en reacciones de coloración y precipitación. Las reacciones de coloración

ción que son extensamente aplicadas en otras ramas de la química de los complejos, no tienen a mi juicio una especificidad que permita su empleo en el caso de las pentaminas del cobalto. En cambio las reacciones de precipitación con producción de cristales son de notable utilidad. El mérito relativo de este modesto trabajo, es reivindicar para la química un campo de experimentación que los físicos han ocupado casi totalmente durante los últimos años. En efecto, la caracterización de los complejos, se hace comunmente por métodos físicos o físico-químicos, con un olvido casi absoluto de los métodos químicos. En la práctica corriente, resultaría sin embargo de mucha mayor sencillez, el **empleo de reacciones microquímicas de identificación.**

En el presente trabajo se han efectuado reacciones microquímicas de diferenciación para las siguientes pentaminas del cobalto:

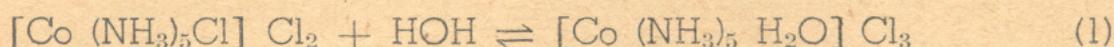
[Co (NH ₃) ₅ Cl] Cl ₂	Cloruro de cobalticloropentamina
[Co (NH ₃) ₅ H ₂ O] Cl ₃	Cloruro de cobaltiacuopentamina
[Co (NH ₃) ₅ OH] Cl ₂	Cloruro de cobaltihidroxipentamina

Los estudios realizados por Pierre Spacu (Bull. S. France IV, 130 - 137) sobre los espectros de difracción de rayos X de soluciones de los complejos del cobalto, han revelado, que en solución neutra o clorhídrica, el cloruro de cloropentamina, se transforma a consecuencia de una acuatización, en el cloruro de acuopentamina. Por mi parte, he observado que dicha transformación es lenta en solución neutra, y que recientemente disuelto y aún algún tiempo después, el cloruro de cloropentamina, da reacciones características, notables por su especificidad y su sensibilidad.

Estas reacciones son conocidas desde tiempo atrás; pero no han sido estudiadas como reacciones microquímicas de diferenciación, con los cloruros de acuo e hidroxipentamina respectivamente, ni se han aplicado a estos últimos cuerpos en particular.

El cloruro de cobaltiacuopentamina, se hidroliza en solución alcalina y da el cloruro de hidroxipentamina. Pude observar igualmente, que el cloruro acuo, se conserva bien, durante algún tiempo en solución acuosa a la temperatura ordinaria y por lo tanto se puede identificar por sus reacciones particulares. A su vez, el cloruro de hidroxipentamina, frente a los mismos reactivos que los dos complejos ya nombrados, tiene un comportamiento específico. El cloruro de hidroxipentamina es susceptible de transformarse en cloruro de cloropentamina, en presencia del ácido clorhídrico.

Los fenómenos de hidrólisis, juegan un importante rol en las transformaciones antedichas. Se han convenido en representar estas acciones, mediante las ecuaciones químicas siguientes:

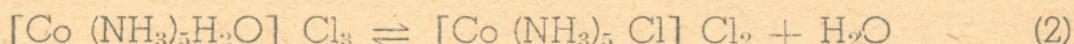


A la temperatura ordinaria y en solución neutra, la transformación es lo suficientemente lenta, como para permitir el empleo de reacciones características del producto cloropentamina. El equilibrio ha sido estudiado cuantitativamente por varios autores: Lamb y Warden por medio de la variación de la conductividad eléctrica (J. A. C. S. 33, 1873, 1911); K. Matsuno por la variación del poder floculante con respecto a una solución coloidal tipo de sulfuro arsenioso (Bull. F. IV 130, 1937).

La reacción de acuatización enunciada, alcanza un equilibrio que en solución ligeramente clorhídrica, se establece rápidamente a la temperatura de ebullición.

Mientras el cloruro de cloropentamina, es muy estable al estado sólido y en solución acuosa a la temperatura ordinaria, sólo sufre una lenta transformación; el cloruro de acuopentamina, se transforma aún al estado sólido en el cloruro de cloro pentamina.

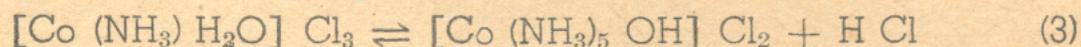
La transformación puede representarse mediante la ecuación:



Esta sustitución del agua de composición, por el radical cloro, se favorece por medio del calentamiento, y se efectúa completamente en presencia de suficiente cantidad de ácido clorhídrico.

En solución acuosa la transformación de la sal acuo, es lenta y está precedida por una reacción de hidrólisis, que tiene por resultado la formación del complejo hidroxilo y la acidificación de la solución.

La ecuación que representa esta transformación es la siguiente:



Este tipo de hidrólisis es característico de las acuosales, ha sido estudiado, cualitativamente por Jörgensen y cuantitativamente por Job, quien usó un método electrométrico. (C. R. 174, 943, 1932).

Recientemente, Spacu ha llegado a idénticas conclusiones, utilizando el método de Debye Scherrer, para obtener los espectros de difracción de rayos X. (Bull. F. IV, 131, 1937).

Se comprende por el estudio de la ecuación (3), que la transformación de la sal acuo en hidroxilo, se favorece en solución alcalina.

A su vez, la sal hidroxilo se transforma por acción del ácido clorhídrico concentrado, en cloruro de cloropentamina según la siguiente ecuación:



Estas reacciones fueron consideradas por Werner, como típicas de la química de los complejos. He comprobado, que no sólo se pueden reconocer las sustancias complejas en solución, después de haber sido preparadas puras; sino que se pueden identificar, por medio de los mismos reactivos químicos, en el curso de sus transformaciones de hidrólisis.

PARTE EXPERIMENTAL

Las pentaminas estudiadas fueron preparadas y purificadas por métodos de reconocida calidad.

1) El cloruro de cobalticloropentamina, se preparó siguiendo el método de Hynes, Yanowski y Schiller. (J. A. C. S. 60, 3053, 1938) partiendo del cloruro cobaltoso y utilizando como oxidante el agua oxigenada de 100 volúmenes.

2) Para la preparación de este mismo complejo, se utilizó también el método clásico de Soerensen a partir del carbonato de cobalto y purificando el producto obtenido. (Biltz Prácticas I. pág. 190).

3) El cloruro de acuopentamina, fué obtenido por el método de Jörgensen, partiendo del cloruro de cloropentamina (Biltz, Prácticas I, pág. 195).

4) Se le preparó igualmente a partir del cloruro de cobalto cristalizado, y usando como oxidante el permanganato de potasio en medio alcalino.

5) El cloruro de cobaltihidroxipentamina fué obtenido por el método de Morgan y Smith (J. C. S. 121, 165, 1969, 1922). Su existencia en estado cristalino es muy fugaz; por lo que se hizo suma-

Un aspecto de los cristales del complejo: Cloruro de hidroxicobaltipentamina. (Presentando el fenómeno de la "fugacidad cristalina").



mente difícil la obtención de las placas respectivas. Presenta un notable **fenómeno de fugacidad cristalina**, visible al microscopio.

Las reacciones fueron realizadas con las sales complejas mencionadas, en soluciones acuosas recientemente obtenidas, en frío. Para cada sal, se hicieron diferentes diluciones, habiéndose observado que los complejos acuo e hidroxí, son mucho más solubles que el complejo cloro.

Los reactivos usados, fueron el bicromato de potasio, cromato de potasio, cloruro mercúrico y oxalato de amonio, en solución de agua bidestilada. Estos reactivos, han sido indicados como característicos del cloruro de cloropentamina (Biltz, P. I. pág. 191).

La técnica seguida para efectuar las reacciones, fué idéntica en todos los casos. Una gota de la solución de la sal compleja a identificarse, es colocada sobre un portaobjeto y se le agrega una gota del reactivo. Inmediatamente pueden observarse al microscopio, los cristales de forma característica. Los resultados fueron idénticos para una misma sal compleja, independientemente del método seguido para su preparación; pero absolutamente distintos para los diferentes complejos. No sólo se efectuaron las reacciones con los productos puros, sino que se buscó comprobar las transformaciones hidrolíticas de los complejos, utilizando los mismos métodos, con el más amplio éxito.

Las microfotografías que ilustran el trabajo, se realizaron según la técnica que se detalla.

La observación microscópica no tiene dificultad; pero la fotografía directa de los cristales, ofrece inconvenientes. Debido a la rápida evaporación sufrida por la gota, en el aparato microfotográfico, aparecen en la placa los cristales del precipitado, mezclados con los cristales del reactivo utilizado. Para evitar tal inconveniente, que sería atentatorio con respecto a la claridad de la experiencia, se ha procedido en la siguiente forma:

Las reacciones cuyos precipitados deben fotografiarse, se realizan en pequeños tubos de ensayo; en los cuales se coloca 1 cc. de la solución del complejo a caracterizar y se le agregan dos o tres gotitas del reactivo correspondiente. Los cristales se centrifugan y se lavan varias veces alternativamente, utilizando en los lavados agua bidestilada. Una vez que el precipitado se halla en perfectas condiciones de pureza, se extiende una pequeña porción del mismo, mediante un capilar de vidrio sobre un vidrio portaobjeto. En tales condiciones se le fotografía, utilizando placa pancromática, luz de arco con filtro amarillo y efectuando una exposición muy corta.

CONCLUSIONES

1) La caracterización de las pentaminas del cobalto puede hacerse mediante reacciones microquímicas, de gran especificidad y sensibilidad.

2) Los precipitados obtenidos con los reactivos indicados, son notablemente diferentes para los complejos cloro, acuo e hidroxí, y

permiten además caracterizar el pasaje de unos complejos a otros.

3) Las diferencias, se aprecian en la forma cristalina, color, agrupamiento, solubilidad, de los precipitados obtenidos.

4) Estas reacciones fueron efectuadas, con el fin de demostrar a los alumnos del curso práctico, la identidad de los distintos complejos preparados, y poner en evidencia sus notables diferencias.

5) Las reacciones indicadas fueron ensayadas con soluciones de nitrato de cobalticarbonatotetramina, con resultado negativo (1).

Sin embargo he conseguido precipitar este complejo al estado de picrato de cobalticarbonato tetramina (1942. B. Aires). Este trabajo que ha sido publicado por mí en otra revista, "pH", será igualmente publicado en ésta.

6) El autor del presente trabajo, tiene la firme convicción de la posibilidad de diferenciar química y sistemáticamente, los complejos hexacoordinados del cobalto mediante reacciones del tipo de las indicadas. (2).

7) El cloruro de hidroxipentamina existe en solución amoniacal. Recientemente precipitado por alcohol se presenta bajo forma de agujas cristalinas, las cuales desaparecen en pocos minutos, para dar lugar a un precipitado amorfo. El fenómeno es perfectamente visible al microscopio. Este comportamiento singular, es una prueba más del rol de compuesto intermediario inestable, que tiene el cloruro de hidroxilo en las transformaciones de los compuestos acuo y cloro.

(1) Posteriormente a los ensayos efectuados con soluciones del nitrato de cobalticarbonatotetramina, apareció en el C. A. 4548 3, 1939, un resumen de las investigaciones hechas por Hynes y Yanowski (Mikrochemie 26, 245-7, 1939) sobre el mismo tema; quienes llegaron a la conclusión de que dicho complejo en solución, sólo da precipitados, que permitan su caracterización, con los aniones bifluoruro y bromato. (HF_2^- — y BrO_3^-). Sobre 48 aniones examinados.

(2) Los mismos autores Hynes y Yanowski, han emprendido en época muy reciente, una serie de investigaciones tendientes a la caracterización de aniones, mediante el empleo de las sales complejas del cobalto; todo lo cual certifica la seriedad de mis afirmaciones. Los complejos estudiados como reactivos de los aniones, han sido: (I) el cloruro de cobaltihexanmina. (C. A. 82 4 1938) (Mikrochemie 23, 1-8, 1937). Este cuerpo, ha demostrado ser de notable reactividad, dando precipitados característicos, con unos veinte aniones.

Con el mismo fin, fueron examinados sucesivamente: (II) el cloruro de cobaltidinitrotetramina 1,6 (cróceo), (C. A. 1611 3, 1938). (Mikrochemie 23, 143-6 1937): (III) el nitrato de cobaltidinitrotetramina 1,2 fláveo). (C. A. 3295, 1938) (Mikrochemie 23, 280 2, 1938). Ambos complejos, cróceo y fláveo se comportaron notablemente, mostrando una reactividad mayor, el compuesto fláveo, que el cróceo; pero menor que la del lúteo. Los precipitados más característicos, para

el fláveo, son los obtenidos frente a soluciones de cromato, bicromato, ditionato y silicotungstato.

De los complejos estudiados en el presente trabajo, sólo el cloruro de cobalticloropentamina, ha sido estudiado por Hynes y Yanowski desde el punto de vista microquímico. (C. A. 3389-1938). Debo dejar constancia, que mi trabajo fué realizado, sin el conocimiento de estas investigaciones; pues ya en el año 1937, había yo llegado a las conclusiones que he comentado.

Entre las reacciones, que dichos autores dan como características del complejo en cuestión, se encuentran las por otra parte anteriormente conocidas, con el ferricianuro y el silicofluoruro, tiosalicilato y xantato. Los autores, llegan a la conclusión, de que por medio de este complejo pueden diferenciarse numerosos aniones; siendo de destacar, que por este camino diferencian el cromato del bicromato. (Yo he llegado a idéntica conclusión). Del mismo modo han estudiado los complejos cloruro de cobaltinitropentamina (C. A. 1630 4-5, 1939) y el ya nombrado nitrato de cobalticarbonatotetramina). (C. A. 4548 3, 1939). Los complejos acuoso e hidroxilo, no han sido estudiados y por lo tanto creo que he sido el primero en hacerlo. Una revisión minuciosa de la bibliografía, me ha llevado a esta conclusión.

BIBLIOGRAFIA

Además de la bibliografía citada oportunamente en el curso del trabajo, han de referirse también las siguientes fuentes.

OBRAS GENERALES

- 1) A. Werner: Neure Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganische Chemie. (1924).
- 2) R. Weinlad: Einführung in der Chemie der Komplex Verbindngen (1924).
- 3) Urbain et Sénéchal: Introduction a la chimie des complexes (1913).
- 4) B. Cabrera: Activation et structure des molecules (1928) (Sobre magnetismo de los complejos).
- 5) F. M. Jaeger: Optical Activity (N. York, Mac Hill) (1930). (Sobre actividad óptica de los complejos).
- 6) J. P. Mathieu: Bull. F. 3.463 (1936) (Estudios sobre cinética de los complejos; cambios químicos).
- 7) M. Chatelet: J. Chimie Phys.. 33-313 (1936). (Reacciones de oxidación en la formación de cobaltiaminas).
- 8) F. M. Jaeger. Bull. F. 4-1201 (1937). (Formación de racémicos activos).
- 9) J. P. Mathieu: Bull. F. 32-1121 (1936) (Sobre actividad óptica y métodos de desdoblamiento).
- 10) J. P. Mathieu: J. Chimie Phys. 33-78 (1936). Signo de actividad óptica.
- 11) A. T. Morgan: J. Chem. Soc. 2213 (1931)
- 12) A. T. Morgan: J. Shem. Soc. 1498 (1934). (Sobre el edificio complejo).
- 13) A. Allard: Bull. F. 47-1933 (1930). Las teorías de la electrovalencia y los compuestos complejos.
- 14) F. Croze: Bull. F. 47-1017 (1930). Polarización de átomos e iones en la formación de los complejos.
- 15) H. Pauling: J. A. C. S. 53-1367 (1931).
- 16) H. Pauling: J. A. C. S. 54-988 (1932). (Estructura electrónica de los complejos y espectroscopia).

17) J. P. Mathieu: C. R. 204-682 (1937).

18) J. P. Mathieu: J. Phys. 8-169 (1937). El efecto Raman en la química de los complejos.

19) J. Meisenheimer: Z. Anorg. Chem. 164-223 (1937). (La estructura cristalina y los complejos).

20) Fueron minuciosamente revisados los índices anuales del C. A. desde 1920 hasta 1939.

NOTA: Ninguna de las reacciones estudiadas en el presente trabajo figuran en las: Tables of Reagents for Inorganic Analysis. — Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse. — Tableaux des Réactifs pour l'Analyse minérale. — Publicadas en 1938 por la Akademische Verlagsgesellschaft M. B. H. Leipzig.

Todas estas reacciones fueron realizadas en las siguientes condiciones físicas:
 Temperatura de 20° a 30° C. Soluciones en agua bidestilada
 Solubilidad del **pp.** en medio acuoso. (Exceso)

Sustancia	Reactivo	Precipitado	Solubilidad del pp.	Sensibilidad de la reacción
1 Cloruro de cloro	Bicloruro de mercurio	agujas rosadas	insoluble	Muy sensible
2 Cloruro de cloro	Cromato de potasio	Cristales pequeños	insoluble	Sensible
3 Cloruro de cloro	Oxalato de amonio	Cristales	insoluble	Muy sensible
4 Cloruro de cloro	Bicromato de potasio	no pp.	—	—
Nota: Se puede conseguir la pp. con el bicromato pero a concentraciones que no interesan como reacción de caracterización. Se trata de una reacción muy poco sensible.				
Sustancia	Reactivo	Precipitado	Solubilidad del pp.	Sensibilidad de la reacción
5 Cloruro acuo	Bicloruro de mercurio	escamas B abundantes	soluble	Muy sensible
6 Cloruro acuo	Cromato de potasio	agujas pequeñas abundantes	relativamente soluble	Sensible
7 Cloruro acuo	Oxalato de amonio	cristales R. en árb. de coníferas	relativamente soluble	Sensible
8 Cloruro acuo	Bicromato de potasio	escamas A abundantes	relativamente soluble	Muy sensible
9 Clor. de hidroxí.	Bicloruro de mercurio	cristales pequeñ. muy abundantes	relativamente soluble	Sensible
10 Clor. de hidroxí.	Cromato de potasio	no pp.	—	—
11 Clor. de hidroxí.	Oxalato de amonio	no pp.	—	—
12 Clor. de hidroxí.	Bicromato de potasio	no pp.	—	—

INDICACIONES:

A: amarillo B: blanco Rd: rosado R: rojo

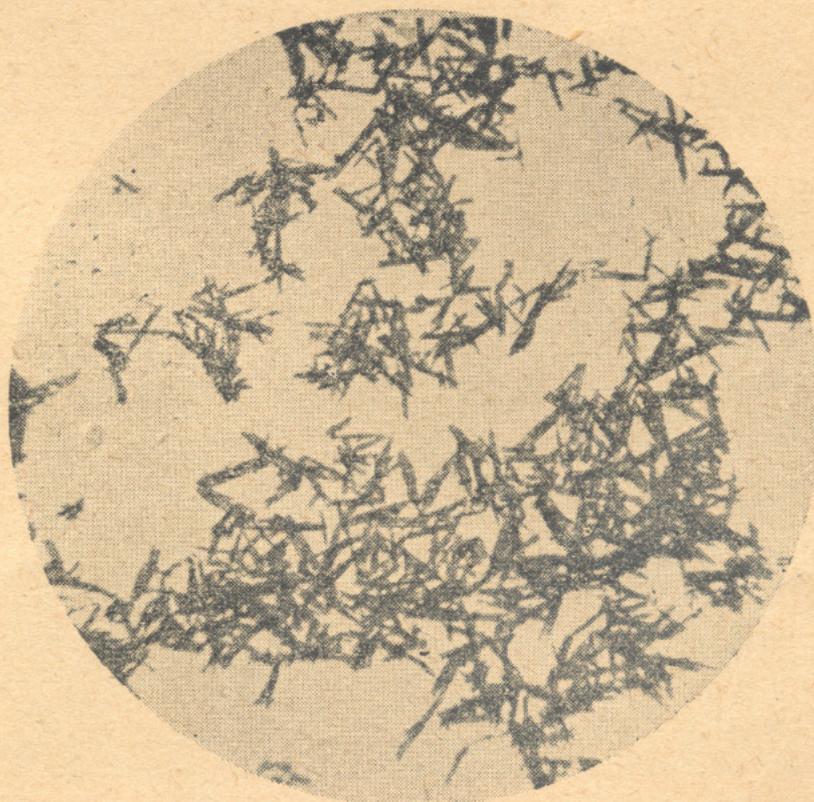
Cloruro de cloro: Cloruro de cobalticloropentamina.

Cloruro acuo: Cloruro de cobaltiacuopentamina.

Cloruro de hidroxí: Cloruro de cobalthidroxipentamina.



5) Cloruro acuo y bicloruro de mercurio.
Escamas muy abundantes. Amarillo-pálido (aspecto nacarado). Solubles en un exceso de agua.



6) Cloruro acuo y cromato de potasio.
Agujas anaranjado oscuro muy abundantes. Relativamente poco solubles en medio acuoso.

7) Cloruro acuo y oxalato de amonio.
Cristales rojos (forma de coníferas). Relativamente solubles en medio acuoso.

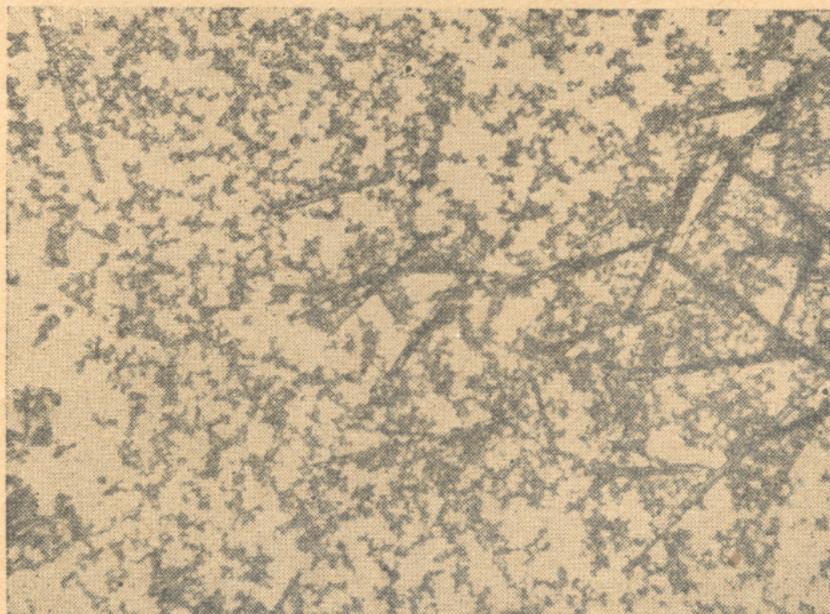


8) Cloruro acuo y bicromato de potasio.
Escamas amarillas-oro. Lig. solubles en medio acuoso.

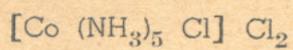


9) Cloruro de hidroxí y bicloruro de mercurio. Cristales muy pequeños. Incoloros. Relativamente solubles en medio acuoso.

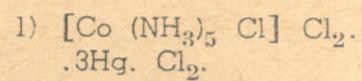
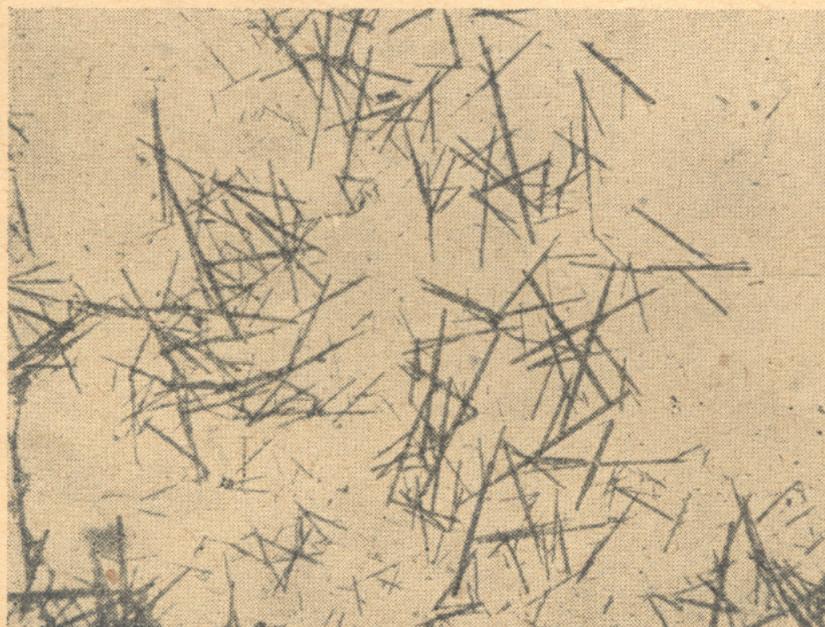
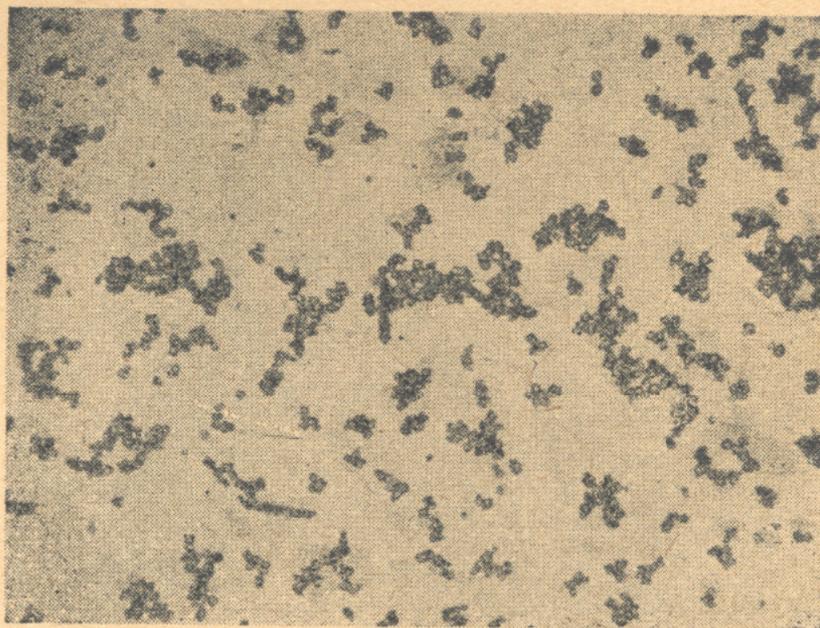
Nota: El cloruro acuo en medio fuertemente amoniacal, da esta reacción, lo cual prueba su transformación en cloruro de hidroxí en esas condiciones.



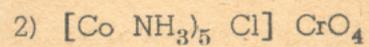
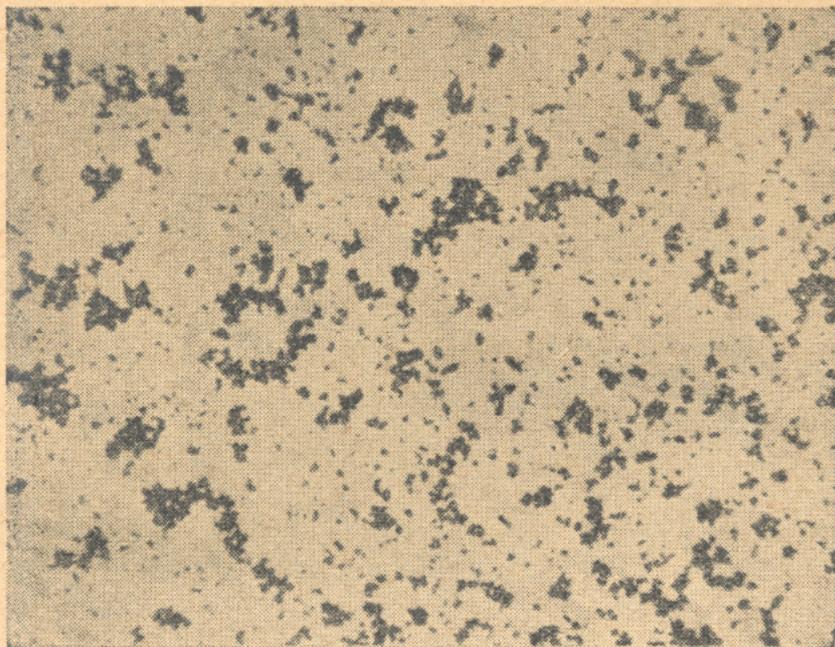
11) Cloruro de hidroxí y oxalato de amonio. Completamente soluble en agua. La presente precipitación fué obtenida en medio alcohólico. Las agujas son del exceso de oxalato de amonio.



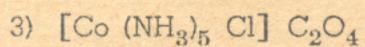
Cloruro de cobalticloro-
pentanmina. Cristales
rojos. Solubles en me-
dio acuoso.



Cloruro de cloro y bicloruro de mercurio. Agujas rosadas. Insolubles en medio acuoso.

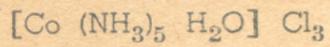


Cloruro de cloro y cromato de potasio. Cristales pequeños. Rojo-amarillentos. Insolubles en medio acuoso.



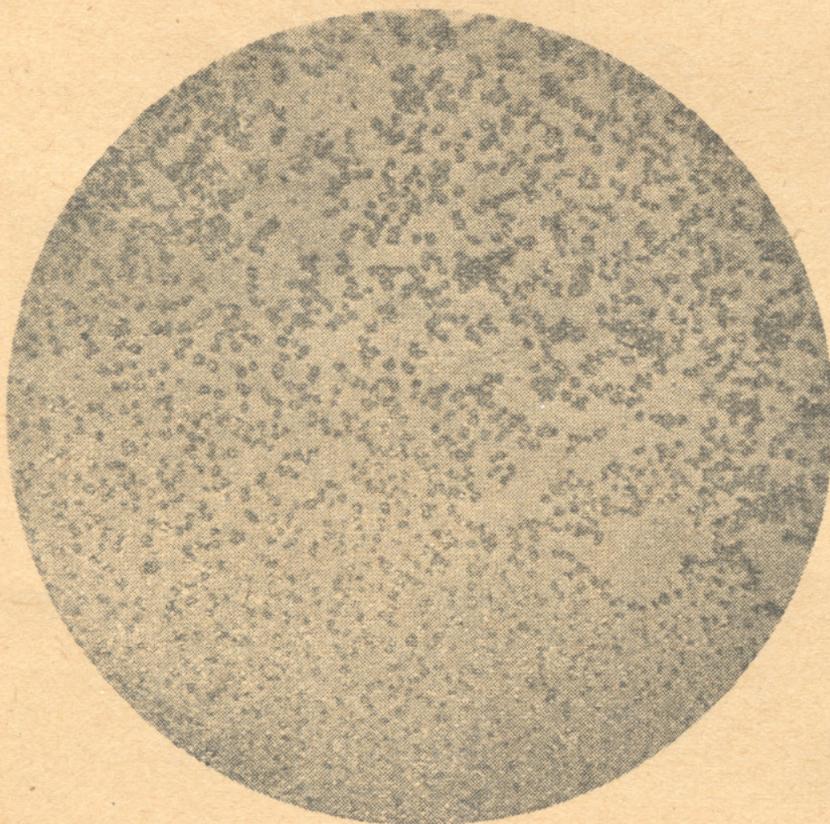
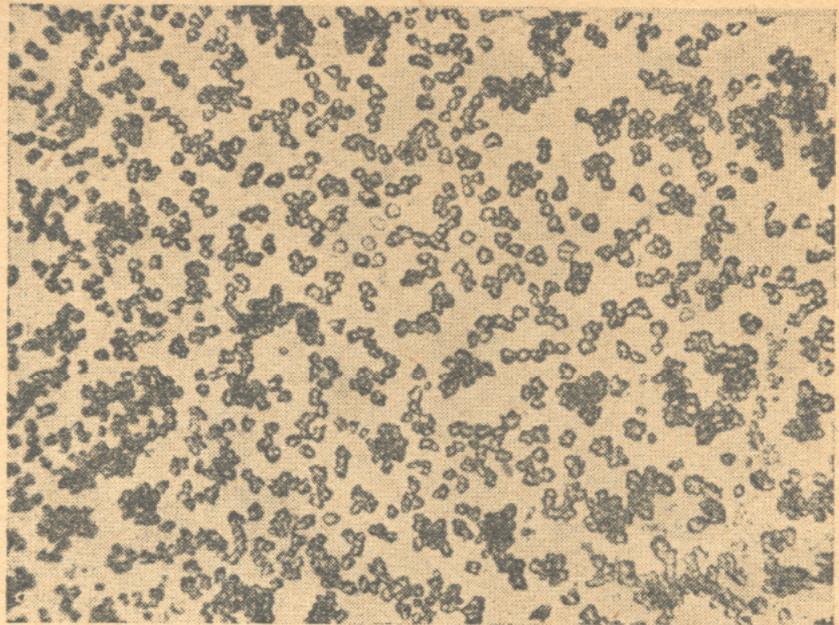
Cloruro de cloro y oxalato de amonio. Cristales rosados. Insolubles en medio acuoso.





Cloruro de cobaltiacuo-
pentamina.

Cristales rojo-claros. Muy
solubles en medio
acuoso.



El mismo campo de la
preparación del clo-
ruro acuo al cabo de
2 meses. Muestra la
transformación par-
cial del mismo en clo-
ruro de cloro. Los
cristales más peque-
ños son de cloruro de
cloro.