

Reacciones Microquímicas de Diferenciación de Algunas Pentanminas del Cobalto

Por **LUIS ALBERTO BRAVO**

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, fisicoquímicos 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 fisicoquímicos 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.

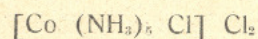
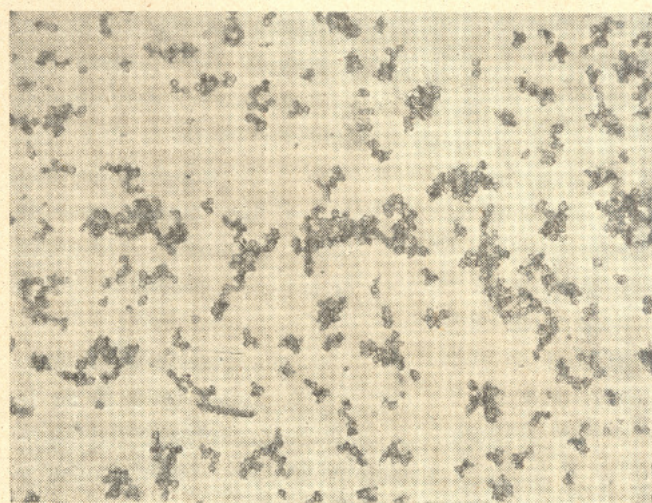
Los métodos químicos son los métodos analíticos basados en reacciones de coloración y precipitación. Las reacciones de coloración que son extensamente aplicadas en otras ramas de la química, de los complejos, no tienen a mi juicio una especificidad que permita su empleo en el caso de las pentanminas del cobalto. En cambio las reacciones de precipitación con producción de cristales son de

Carrel da origen, una vez que el hipoclorito, después de obrar, se ha transformado en cloruro de sodio, a un verdadero suero fisiológico, cuyas benéficas propiedades se agregan a las del hipoclorito; mientras que el licor de Labarraque da origen, en las mismas condiciones, a una solución con gran cantidad de sosa cáustica libre, que irrita y mortifica las mucosas y los tejidos.

El líquido Carrel es también muy superior a las salmueras electrolizadas, cuyo empleo se ha aconsejado por algunos en medicina.

Las salmueras electrolizadas son, en verdad, cuando están bien preparadas, químicamente neutras, y tienen un gran poder germicida al salir de los electrolizadores. Pero pierden muy rápidamente su eficacia. Aun empleadas de reciente electrolización, resultan inferiores al líquido Carrel, a causa de su alta concentración salina, que las hace hipertónicas y perjudiciales, por lo tanto, para las mucosas y tejidos sanos.

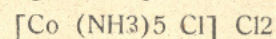
notable utilidad. El mérito relativo de este modesto trabajo, es reivindicar para la química un campo de experimentación que los físicos han ocupado casi totalmente durante los últimos años. En efecto, la caracterización de los complejos, se hace comúnmente por métodos físicos o fisicoquímicos, con un olvido casi absoluto de los métodos químicos. En



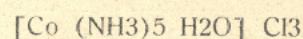
Cloruro de cobalticloropentamina
Cristales rojos. Solubles en medio acuoso

la práctica corriente, resultaría sin embargo de mucha mayor sencillez, el empleo de reacciones microquímicas de identificación.

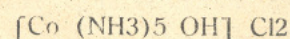
En el presente trabajo se han efectuado reacciones microquímicas de diferenciación para las siguientes pentanminas del cobalto:



Cloruro de cobalticloropentamina



Cloruro de cobaltiacuopentamina



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,

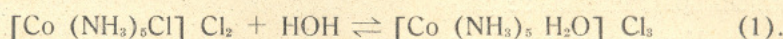
y que recientemente disuelto y aún algún tiempo después, el cloruro de cloropentanmina, da reacciones características, notables por su especificidad y su sensibilidad.

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

El cloruro de cobaltiacuopentanmina, se hidroliza en solución alcalina y da el cloruro de hidroxipentanmina. Pude observar igualmente, que el cloruro acuo, se conserva bien, durante algún tiempo en so-

lución acuosa a la temperatura ordinaria y por lo tanto se puede identificar por sus reacciones particulares. A su vez, el cloruro de hidroxí, frente a los mismos reactivos que los dos complejos ya nombrados, tiene un comportamiento específico. El cloruro de hidroxí, es susceptible de transformarse en cloruro de cloro, en presencia del ácido clorhídrico.

Los fenómenos de hidrólisis, juegan un importante rol en las transformaciones antedichas. Se ha 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



1) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{HgCl}_2$.

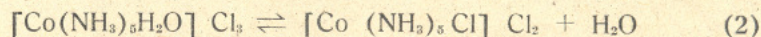
Cloruro de cloro y bichloruro de mercurio
Agujas rosadas. Insolubles en medio acuoso

permitir el empleo de reacciones características del producto cloro. 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 cloropentanmina, es muy estable al estado sólido y en solución acuosa a la temperatura ordinaria, sólo sufre una lenta transformación; el cloruro de acuopentanmina, se transforma aún al estado sólido en el cloruro de cloropentanmina.

La transformación puede representarse mediante la ecuación:

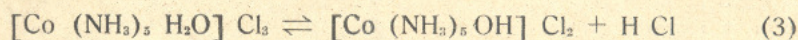


Esta sustitución del agua de composición, por el radical cloro, se favorece por medio del calentamiento, y se efectúa completamente en presencia de suficiente cantidad de clorhídrico.

En solución acuosa la transformación de la sal

acuosa, es lenta y está precedida por una reacción de hidrólisis, que tiene por resultado la formación del complejo hidroxí y la acidificación de la solución.

La ecuación que representa esta transformación es la siguiente:



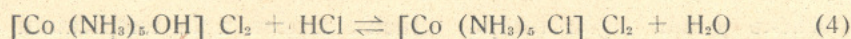
Este tipo de hidrólisis es característico de las acuosales y ha sido estudiado, cualitativamente por Jörgensen y cuantitativamente por Job, quien usó un método electrométrico. (C.R. 174, 943, 1932).

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 acuosa en hidroxí, se favorece en solución alcalina.

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



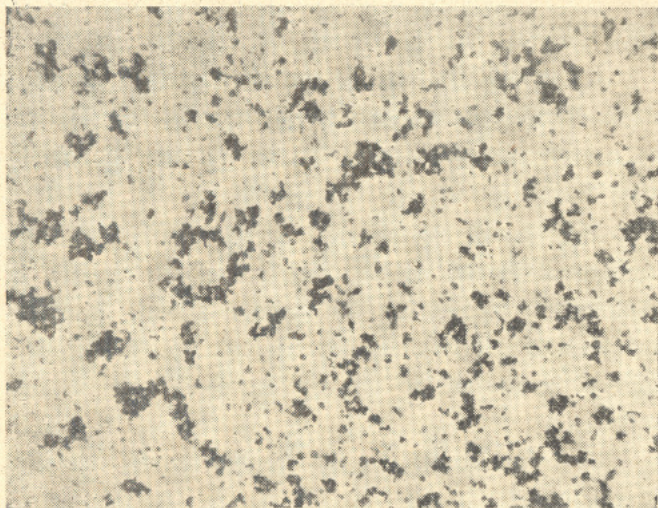
Estas reacciones fueron consideradas por Werner, como típica de la química de los complejos. He comprobado, que no sólo se pueden reconocer las sustancias complejas en solución, después de haber sido preparadas puras; sino que se pueden identificar, por medio de los mismos reactivos químicos, en el curso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

PARTE EXPERIMENTAL

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

1) El cloruro de cobalticloropentanmina, 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 pro-



2) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{CrO}_4$
Cloruro de cloro y cromato de potasio. Cristales pequeños. Rojo-amarillentos. Insolubles en medio acuoso ducto obtenido. (Biltz Prácticas I. pág. 190).

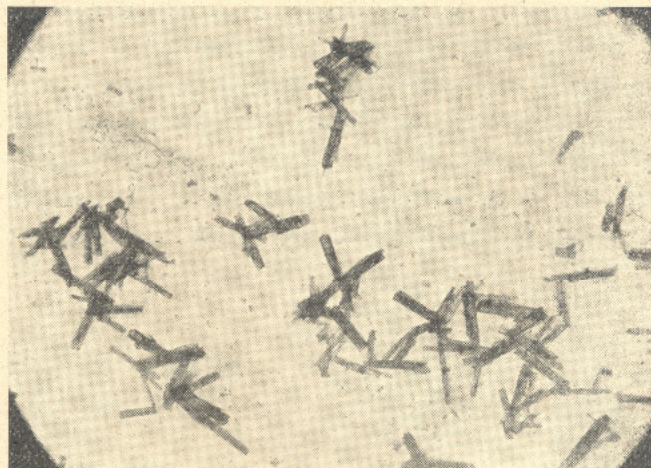
3) El cloruro de acuopentanmina, fué obtenido por el método de Jörgensen, partiendo del cloruro de cloropentanmina (Biltz, Prácticas I, pág. 195).

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 cobaltihidroxipentanmina 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 sumamente difícil la obtención de las placas respectivas. Presenta un notable fenómeno de fugacidad cristalina, vi-

sible al microscopio.

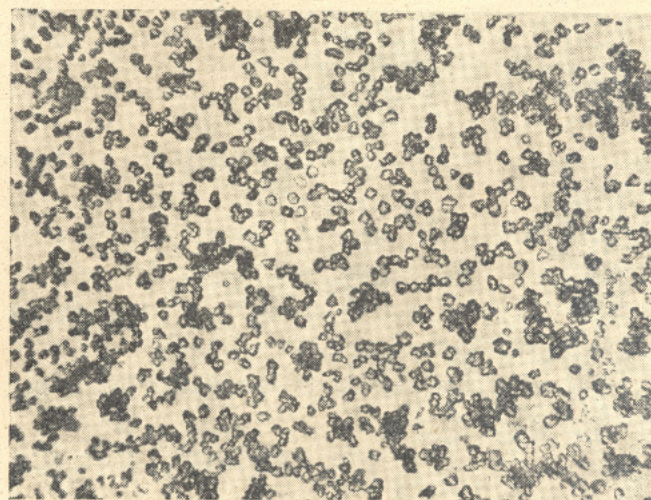
Las reacciones fueron realizadas con las sales complejas mencionadas, en soluciones acuosas re-



3) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{C}_2\text{O}_4$
Cloruro de cloro y oxalato de amonio
Cristales rosados. Insolubles en medio acuoso

cientemente 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.

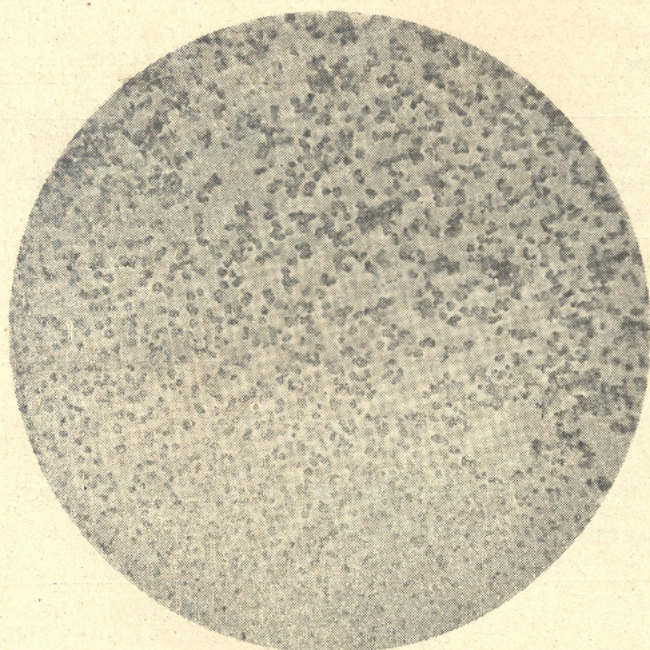
Los reactivos usados, fueron el bicromato de potasio, cromato de potasio, cloruro mercuríco y oxalato de amonio, en solución de agua bidestilada. Estos reactivos, han sido indicados como característicos del cloruro de cloropentanmina (Biltz, P. I, pág. 191).



4) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$
Cloruro de cobaltiacuopentanmina
Cristales rojo-claros. Muy solubles en medio acuoso

La técnica seguida para efectuar las reacciones, fué idéntica en todos los casos. Una gota de la solución de la sal compleja a identificarse, se colocó

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



El mismo campo de la preparación del cloruro acuo al cabo de dos meses. - Muestra la transformación parcial del mismo en cloruro de cloro. Los cristales más pequeños son de cloruro de cloro

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 c.c. 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.

Productos Químicos, puros

Orgánicos e Inorgánicos,

Reactivos para análisis,

THE BRITISH DRUG HOUSES LTD.

Londres - Inglaterra

AGENTE EN EL URUGUAY: JOSE C. CADENAZZI — PAYSANDU 906 — MONTEVIDEO

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.

SUBSTANCIA	REACTIVO	PRECIPITADO	SOLUBILIDAD DEL pp.	SENSIBILIDAD DE LA REACCION
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.

SUBSTANCIA	REACTIVO	PRECIPITADO	SOLUBILIDAD DEL pp.	SENSIBILIDAD DE LA REACCION
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 árboles de coníferas	relativamente soluble	Sensible
8) Cloruro acuo	Bicromato de potasio	escamas A abundantes	relativamente solubles	Muy sensible
9) Cloruro de hidroxí.	Bicloruro de mercurio	cristales pequeños muy abundantes	relativamente soluble	Sensible
10) Cloruro de hidroxí.	Cromato de potasio	no pp.	—	—
11) Cloruro de hidroxí.	Oxalato de amonio	no pp.	—	—
12) Cloruro de hidroxí.	Bicromato de potasio	no pp.	—	—

INDICACIONES:

A

amarillo B

blanco Rd

rosado

R rojo

Cloruro de cloro: Cloruro de cobalticloropentanmina

Cloruro acuo: Cloruro de cobaltiacuopentanmina

Cloruro de hidroxí.: Cloruro de cobaltihidroxipentanmina

CONCLUSIONES

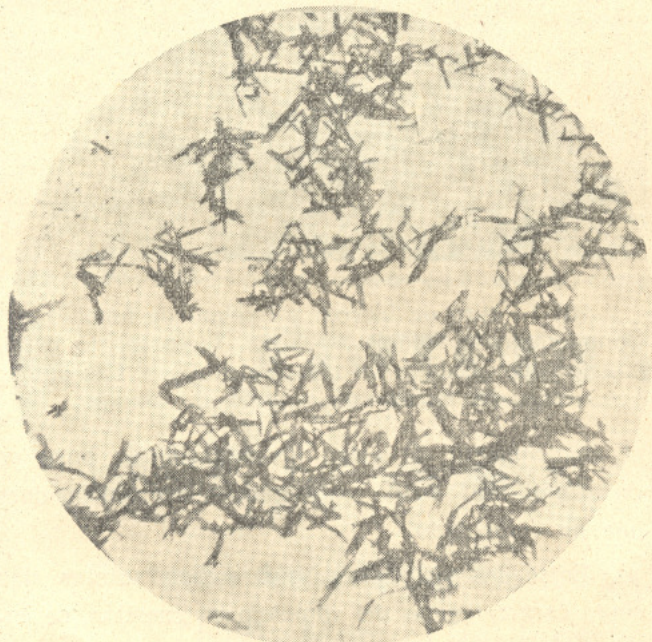
1) La caracterización de las pentanminas del cobalto puede hacerse mediante reacciones microquímicas, de gran especificidad y sensibilidad.

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



5) Cloruro acuo y bicloruro de mercurio
Escamas muy abundantes. Amarillo-pálido. (aspecto nacarado). Solubles en un exceso de agua
caracterizar el pasaje de unos complejos a otros.

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



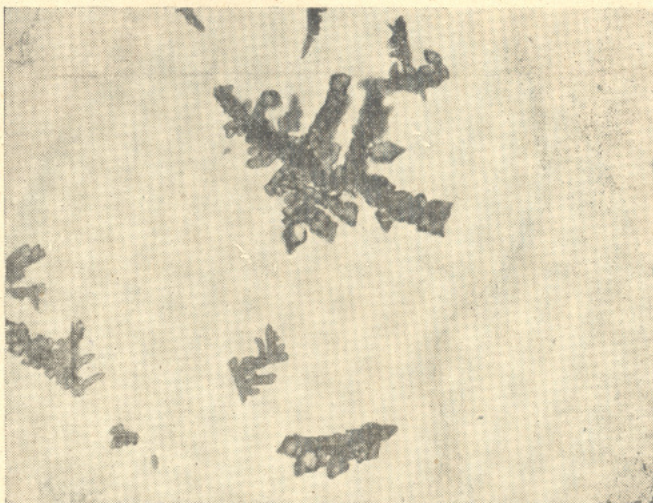
6) Cloruro acuo y cromato de potasio
Agujas anaranjado oscuro muy abundantes
Relativamente poco solubles en medio acuoso

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 cobaltocarbonatotetramina, con resultado negativo. (1).

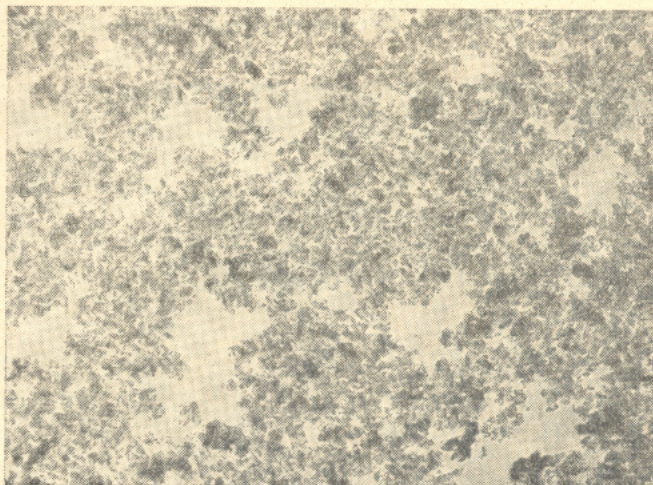
6) El autor del presente trabajo, tiene la firme convicción de la posibilidad de diferenciar química y sistemáticamente, los complejos hexacoordinados del



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

cobalto mediante reacciones del tipo de las indicadas. (2)

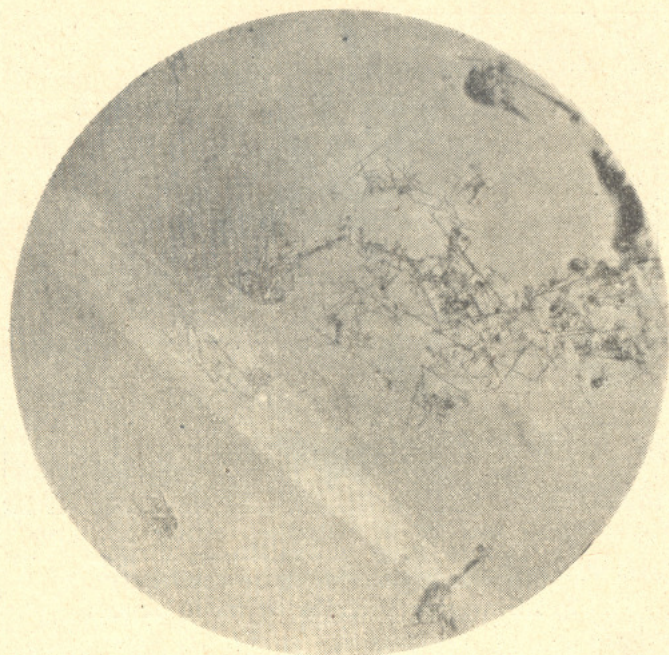
7) El cloruro de hidroxipentanmina existe en solución amoniacal. Recientemente precipitado por alcohol se presenta bajo forma de agujas cristalinas, las cuales desaparecen en pocos minutos, para dar lugar a un precipitado amorfo. El fenómeno es per-



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

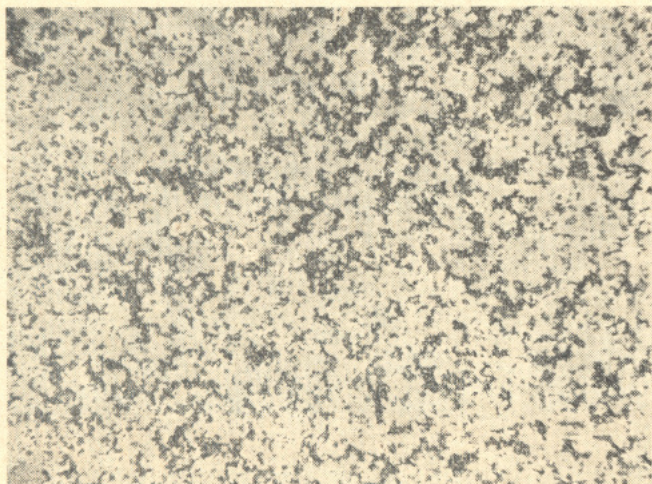
mina, apareció en el C. A. 4548 3, 1939, un resumen de las investigaciones hechas por Hynes y Yanowski (Mikrochemie 26, 245-7 1939) sobre el mismo tema; quienes llegaron a la conclusión de que dicho complejo en solución, sólo da precipitados, que permitan



Otro aspecto de los cristales del complejo: Cloruro de hidroxycobaltipentanmina. (presentando el fenómeno de la "fugacidad cristalina")

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



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

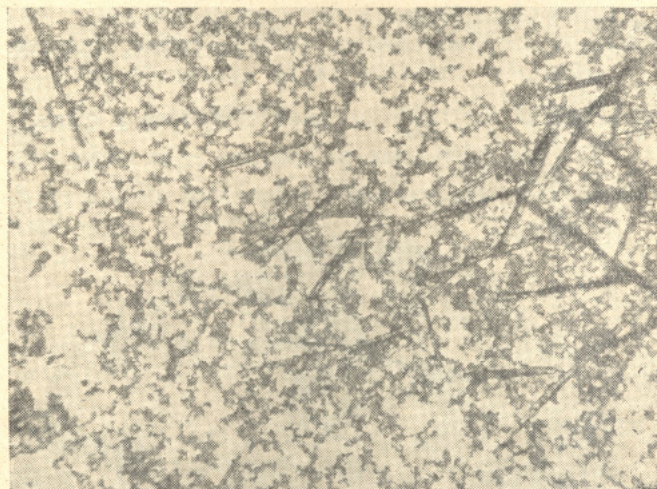
Nota: El cloruro acuoso en medio fuertemente amoniacal, da esta reacción, lo cual prueba su transformación en cloruro de hidroxí en esas condiciones.

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 cobal-

tihexanmina. (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 cobaltidinitrotetranmina 1,6 (cróceo), (C. A. 1611 3, 1938.) (Mikrochemie 23, 143-6 1937): (III) el nitrato de cobaltidinitrotetranmina 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 cobalticloropentanmina, ha sido estudiado por Hynes y Yanowski desde el punto de vista microquímico. (C.A. 4489 - 1938). Debo dejar constancia, que mi trabajo fué realizado, sin



10) 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.

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 cobaltinitropentanmina (C.A. 1630 4-5 1939) y el ya nombrado nitra-

to de cobaltocarbonatotetraminá.) (C.A. 4548 3, 1939) Los complejos acuo e hidroxí, 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.

LUIS ALBERTO BRAVO

— 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 aufdem Gebiete der Anorganische Chemie. (1924)
- 2) R. Weinland: 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 en 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 cobaltianminas).

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. Chem. Soc. 1498 (1934) (Sobre el edificio complejo)

13) A. Allard. Bull. F. 47-1933 (1930) Las teorías de la electro-valencia 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 espectroscopía)

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.

LUIS ALBERTO BRAVO

EDITORIAL PEUSER

OBRAS DE QUIMICA E INDUSTRIAS QUIMICAS

Curtman Análisis Cualitativo y Cuantitativo \$ 19.40 m/n. Argentina

Hutte Manual Del Ingeniero Químico \$ 27.60 " "

Treadwell Análisis Cualitativo \$ 17.25 " "

Treadwell " Cuantitativo \$ 21.00 " "

Obras De Polonosvky, Ullman, Grignard etc.

Informe: Carlos Amonte

— Presidente Batlle 3570