

REACCIONES EN CLORURO DE ACETILO

POR

ALEJANDRO VITALLER ALBA *

La consideración de las reacciones inorgánicas de cloruro de acetilo¹ revela que, frente al gran número de reacciones con muy diversas funciones orgánicas, aquellas han sido muy poco estudiadas y los estudios realizados acusan una marcada falta de sistemática.

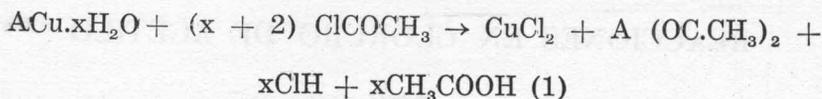
Solamente Semishin² y Watt y colaboradores³ se ocupan de la reactividad de sales inorgánicas hidratadas y llegan a conclusiones contrapuestas, pues, mientras Semishin resume sus resultados diciendo que “en los hidratos salinos estudiados, el agua entra en la reacción normal de cambio hidrolítico”, los investigadores americanos, trabajando con acetatos metálicos hidratados, demuestran que el ataque del cloruro de acetilo lleva a la formación de cloruros metálicos anhidros; es decir, no solo

* El presente trabajo constituyó la Tesis Doctoral de A. Vitaller y fué realizado en el Lab. de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de Zaragoza, con la dirección del Dr. Rafael Usón.

tiene lugar la eliminación del agua de hidratación, sino también la sustitución del anión acetato por el cloruro procedente del cloruro de acetilo.

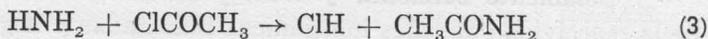
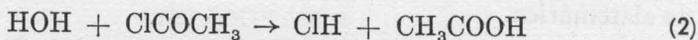
En el trabajo primerament citado¹, realizado en el Laboratorio de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de Zaragoza, se demuestra, trabajando con sales hidratadas de Cu^{++} que esta sustitución del anion tiene lugar no solo en el caso de los acetatos sino también con otras sales, como el nitrato, sulfato, perclorato y (empleando $^*\text{Cl}_2\text{Cu}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ marcado con ^{36}Cl , radiactivo) aun en el caso del cloruro cuprico hidratado.

Con esto, las reacciones que tienen lugar, pueden escribirse, en general, del siguiente modo:

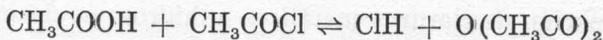


donde $\text{A} = \text{SO}_4^{=}$, 2Cl^- , 2NO_3^- , 2ClO_4^- , $2\text{CH}_3\text{COO}^-$.

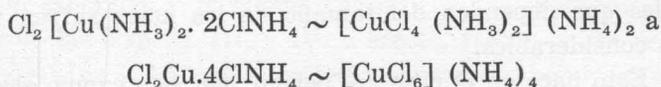
En el caso de las sales del cation $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$, el amoníaco, mucho más fuertemente unido que el agua de cristalización de los hidratos, no reacciona con el cloruro de acetilo del modo como lo hace el agua.



sino que el ClH primeramente formado, con la molécula de agua de hidratación (por ej. de la sal $\text{Cl}_2 [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$) o procedente del equilibrio



si se añade una mezcla de cloruro de acétilo y ácido acético, reacciona con las moléculas de amoníaco, formando cloruro amónico y dando lugar a sales, cuya composición varía de



Aparte el interés general de estas investigaciones, el estudio de los procesos que tiene lugar, permite hacer aportaciones a temas como: la reactividad de los hidratos salinos en función de su contenido en agua de hidratación, el mecanismo de las reacciones y el destino seguido por los aniones de las sales de partida, distinta forma de unión de los ligandos unidos al catión metálico en las sales de partida (diferencias entre hidratos y amoniacatos), importancia preparatoria de algunas de las reacciones estudiadas, etc. Por ello, durante más de dos años, nos hemos ocupado en investigaciones de este tipo que vamos a describir en lo que sigue.

El orden elegido para la exposición ha sido: discusión de los resultados obtenidos, algunas consideraciones teóricas que creemos de interés y finalmente, la descripción detallada de los ensayos realizados. Buscamos con ello que la discusión no quede interrumpida por la descripción de detalles experimentales que, de todos modos, pueden consultarse si se desea, pues en cada caso, se da la página donde figuran los detalles experimentales correspondientes.

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

“REACCIONES DEL CLORURO DE ACETILO CON SALES HIDRATADAS DE LOS METALES ALCALINO-TERREOS”

Los elementos alcalinoterreos forman una serie cuyas propiedades varían del más ligero al más pesado, con bastante regularidad. La química de sus iones, es sin embargo, mucho más diversa, pues del pequeño Be^{++} al voluminoso Ba^{++} todas las pro-

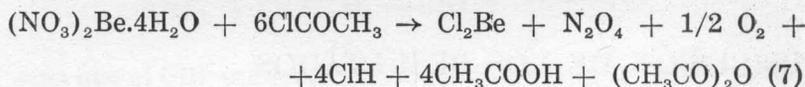
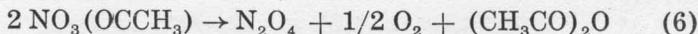
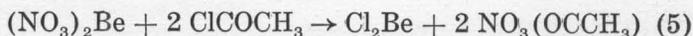
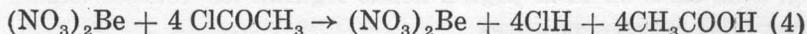
piedades que dependen del tamaño de los iones sufren variaciones considerables.

Esto hace en el caso del berilio, con alto campo electrostático, que sus compuestos sean marcadamente covalentes y el estudio de la serie ofrece la promesa de poder estudiar comportamientos diversos frente al reactivo elegido: el cloruro de acetilo.

a) **Experiencias cuantitativas con sales de berilio.**—Las sales utilizadas en nuestras experiencias fueron: $(\text{NO}_3)_2\text{Be}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{BeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ así como cloruro de berilio en disolución.

1) **La reacción del nitrato de berilio tetrahidratado y el cloruro de acetilo.**—La adición de cloruro de acetilo a nitrato de berilio tetrahidratado sólido, se traduce en un inmediato desprendimiento de óxidos de nitrógeno y en la formación de una masa blanca, viscosa, que termina por disolverse, dando una disolución clara.

Según lo determinado en el caso del nitrato de cobre¹, las reacciones que debieran esperarse son:



sin que el orden en que se escriben los procesos parciales presuponga un orden cronológico verdadero; además, el Cl_2Be puede coordinarse con el CH_3COOH producido según (4) para formar $\text{Cl}_2\text{Be}\cdot x\text{CH}_3\text{COOH}$ soluble. Como se describe en la Expo. I el aislamiento de un sólido blanco por adición de sulfuro de carbono o éter a la disolución transparente obtenida y su análisis, llevan a resultados que no concuerdan con el esquema de

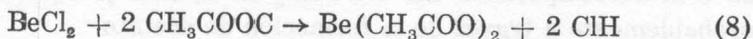
reacción esperado, y lo mismo sucede con los productos procedentes de las Exp. II, III, y IV. n efecto, frente a una relación molar Be:Cl = 1:2 que debería tener el producto sólido, de acuerdo con la ecuación (7) los análisis realizados conducen a los resultados que se recogen en la Tabla I; puede verse que el contenido en cloro de los productos analizados es variable y muy inferior que el correspondiente al Cl₂Be por lo que el curso de la reacción debe ser distinto al que habíamos presupuesto.

TABLA I

Exp.	% Cl	% Be	Relación molar Be : Cl
I	7,63	7,80	3,94 : 1,00
II	6,41	5,13	3,16 : 1,00
III	7,81	10,08	4,97 : 1,00
IV	3,66	8,13	8,75 : 1,00

A pesar de ser un sólido blanco, cristalino, bien definido observamos que su composición debe variar entre amplios límites, y nos inclinamos a creer que sea una mezcla de cloruro y acetato de berilio.

Parece ser pues, que la reacción no se detiene en la formación de BeCl₂, sino que por reacción con el ácido y anhídrido acéticos existentes en el medio, tiene lugar la formación acetato, como indica H. Ley⁴, según la ecuación



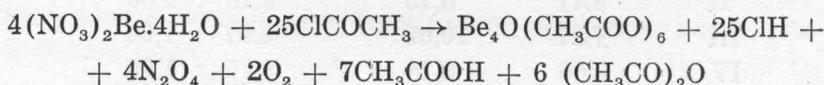
En tales condiciones, si nosotros añadimos S₂C, en el que no es soluble el Cl₂Be, precipitaba conjuntamente con el acetato y obteníamos las mezclas antes señaladas.

Planteamos la Exp. V con el siguiente objeto: supuesto que la acción primaria del ClCOCH₃ sobre el nitrato

de berilio tetrahidratado es la formación de cloruro de berilio anhidro, comprobar si en presencia de éter como disolvente donador, formaba un compuesto de adición del tipo $\text{Cl}_2\text{Be}\cdot 2\text{A}$ ^{5 6)} suficientemente robusto para impedir la reacción (8) y en consecuencia la formación de acetato neutro o básico. El único efecto obtenido, aparentemente al menos, ha sido disminuir todavía más la proporción de cloro en el producto separado, pues la relación molar aumentó a 45,02 : 1,00 Be : Cl.

Efectivamente, parece ser que la acción de ácido o anhídrido carboxílicos en caliente, sobre cloruro de berilio anhidro conduce a la formación de los derivados básicos correspondientes^{7 8} que sometidos a ebullición a reflujo con cloruro de ácido, forman sales básicas mixtas^{9 10}.

La mezcla de reacción que nosotros habíamos planteado, estaba pues en excelentes condiciones para la formación del acetato básico, con un proceso total que se puede representar:



transcurriendo por los procesos parciales de deshidratación de la sal y formación de BeCl_2 como postulamos en la ecuación (7), seguidos por la formación final de acetato básico.

Los resultados obtenidos concuerdan con la aparente anormalidad observada por Besson¹¹ quien no logró preparar cloruro de berilio anhidro, calentando BeO con ClCOCH_3 en una amplia zona de temperaturas, aprovechando la utilidad del CH_3COCl como agente de cloración de los óxidos de los no metales y metales^{12 13}, fallando aparentemente en su intento debido a la descomposición del ClCOCH_3 en C , HCl y $\text{O}(\text{OCCH}_3)_2$, probablemente a través de la formación de acetato.

En las exp. VI, VII y VIII, se dan los datos analíticos de los sólidos obtenidos, después de las recrystalizaciones en cloroformo, en el que el producto es muy soluble, que resumimos en la Tabla II.

El resultado, en discordancia con las reacciones que tienen lugar con el resto de la serie alcalinoterrea, no es sino una

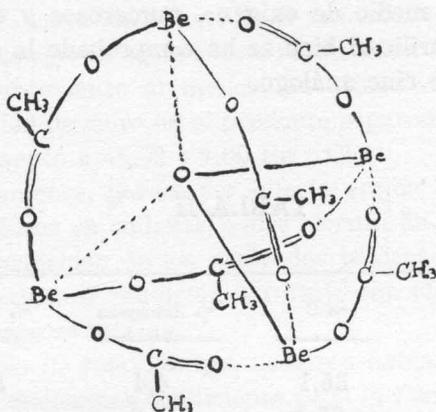
consecuencia del pequeño tamaño y doble carga del ion berilio que muestra por ello una fuerte tendencia a la formación de convalencias (saturación con cuatro), formando complejos anillos quelato por medio de oxígeno, numerosos y estables, casi exclusivos del berilio si bien se ha comprobado la existencia de un compuesto de cinc análogo.

TABLA II

Exp.	% C	% Hidrógeno	% Berilio
VI	35,1	4,4	8,73
VII	35,4	4,6	8,91
VIII	35,8	4,8	8,81
Media	35,4	4,6	8,82
Teoric.	35,5	4,5	8,88

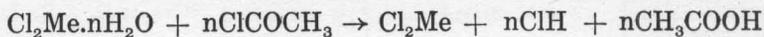
La estructura cristalina del compuesto ha sido examinada por Bragg y Astbury, y por Pauling y Sherman¹⁵. La molécula tiene simetría tetraédrica, el átomo central de oxígeno esta rodeado tetraédricamente por cuatro átomos de berilio, y los seis grupos acetato, ligados simétricamente a las seis aristas de este tetraedro, lo que implica la formación del quelato de seis eslabones de la forma

con una estructura completa para la molécula



Los datos de la figura, están de acuerdo con Morgan y Astbury¹⁴ mientras que Pauling y Sherman, indican una estructura constituida por cuatro tetraedros BeO_4 con un oxígeno común para todos ellos, y los oxígenos restantes, dentro de los grupos acetato; en ambos casos, es idéntica estructura.

2) La reacción del cloruro de berilio hidratado, con cloruro de acétilo.—Era interesante comprobar si esta reacción transcurría con la formación de cloruro de berilio anhidro o solvatado, tal como ocurre con el resto de los metales de la familia, según la ecuación general.



o por el contrario la reacción no se detenía aquí, y el producto final era el complejo carboxílico "básico".

Según se detalla en la Exp. IX, la adición de ClCOCH_3 a una disolución acuosa de cloruro de berilio a temperatura ambiente se traduce en un burbujeo con desprendimiento de ClH y separación de un sólido blanco, probablemente el $\text{Cl}_2\text{Be}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ que por posterior calentamiento se disuelve con

burbujeo. Ello nos induce a pensar, que el cloruro hidratado no reacciona en frío con el cloruro de ácido, lo que no tiene nada de extraño puesto que incluso el $\text{Cl}_2\text{Mg}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ retiene todavía suficientemente las moléculas de agua, para que sea precisa la acción del calor para romper dicha unión, como veremos más adelante.

En caliente pues, se produce la formación del cloruro de berilio anhidro, y de ahí, al igual que señalamos en la reacción con el nitrato hidratado, la formación del acetato complejo. En la Tabla III se dan los resultados analíticos de las experiencias IX y X así como los de las experiencias XI y XII en que partimos de cloruro de berilio cristalizado comparados con los teóricamente calculados para el acetato básico $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$.

A la visto de estos resultados y de los contenidos en la Tabla II, se puede deducir que, tanto a partir del $\text{Cl}_2\text{Be}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como del $(\text{NO}_3)_2\text{Be}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ es posible la cómoda preparación de $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$. La reacción procede más rápida y completamente y con mejor rendimiento si se parte del nitrato.

TABLA III

Exp.	% Be	% C	% H
IX	8,82	34,1	4,5
X	8,87	35,3	5,3
XI	8,80	35,2	4,4
XII	8,81	35,4	4,8
Medio	8,83	35,0	4,7
Teor.	8,88	35,5	4,5

b) **Experiencias cuantitativas con sales de magnesio.**—

En el marco de nuestras investigaciones, sobre la reacción de sales inorgánicas hidratadas con cloruro de acetilo, el estudio del comportamiento de las sales de magnesio, ofrecía un interés especial, debido a las siguientes causas.

1.^a El pequeño radio iónico del Mg^{++} y su doble carga hace que este catión posea un elevado campo electrostático, que aunque mucho menor que el del Be^{++} , es mayor que el del resto de la serie, según se aprecia en los valores siguientes, Goldschmidt¹⁶

Be^{++}	Mg^{++}	Ca^{++}	Sr^{++}	Ba^{++}	Ra^{++}
17	3,3	1,8	1,2	1,0	0,87

Por ello, es precisamente al pasar del berilio al magnesio, cuando debe esperarse un cambio mayor en una determinada propiedad, cuya variación será ya mucho más gradual a lo largo de la serie.

2.^a La acción del calor sobre el Cl_2 [$Mg(OH_2)_6$] no conduce al cloruro anhidro, sino que, a través del desprendimiento de ClH , se forman sales básicas, de modo que la preparación de Cl_2Mg anhidro, exige operar calentando en corriente de ClH gaseoso, para desplazar hacia la izquierda el equilibrio de hidrólisis.

Debido a los dos argumentos anteriores, era interesante determinar si la reacción de sales de magnesio con cloruro de acetilo tendría lugar con igual facilidad que en las sales de cobre estudiadas por E. González¹. Las sales investigadas han sido: cloruro, nitrato, acetato y sulfato hidratados y sulfatado anhidro.

3) Experiencias con cloruro de magnesio exahidratado.

—Cuando se dejan reaccionar cloruro de magnesio exahidratado y cloruro de acetilo, fuera del contacto de la humedad atmosférica y en frío, (Ensayo 3) tiene lugar un desprendimiento de burbujas gaseosas que procede lentamente y debe atribuirse a la reacción



El ClH , es poco soluble en el medio de reacción y se desprende en forma gaseosa conforme se va produciendo.

tervalo de 70-80°C. La tabla V recoge los resultados de los análisis de distintos preparados.

Las experiencias XXXIV-XXIX se refieren a la misma preparación, es decir, son resultados de análisis de diversas muestras de la misma preparación que fueron tomadas sucesivamente en el transcurso de varios días. La cantidad original de cristales, se mantuvo guardada en un frasco de pasadas, cerrado y mantenido en un desecador.

La reacción de nitratos con cloruro de acetilo^{17 18}, da lugar a la producción de anhídrido acético con buen rendimiento según el esquema:

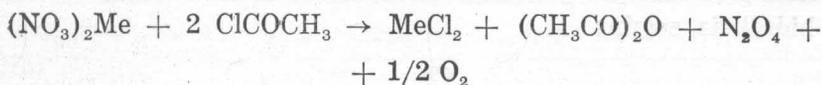


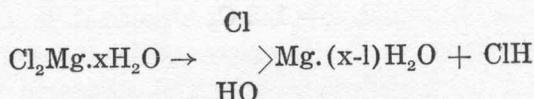
TABLA V

Exp.	% OI	% Mg	Resultados de acidimetría en AcOH		Fórmula probable del sólido
			AcOH	Ac ₂ O	
XXIII	14,19	4,91	93,80	79,73	Mg _{1,00} Cl _{2,00} ·4(CH ₃ CO) ₂ H
XXIV	15,34	5,42	75,72	64,36	
XXV	—	—	76,28	64,83	
XXVI	—	—	74,64	63,44	Mg _{1,00} Cl _{1,95} ·5,63CH ₃ COOH
XXVII	—	—	74,27	63,13	
XXVIII	—	—	74,23	63,09	
XXIX	20,78	7,09	67,07	56,17	Mg _{1,00} Cl _{2,00} ·3,83CH ₃ COOH
XXX	16,24	5,79	78,25	66,51	Mg _{1,00} Cl _{2,00} ·5,68CH ₃ COOH

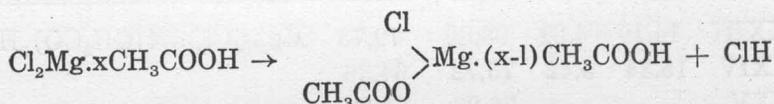
De otra parte, la hidrólisis del cloruro de acetilo por las moléculas de agua de cristalización del nitrato de magnesio cristalizado, formará ácido acético. Por ello, como compuestos dadores formadores de complejos, debemos contar con la presencia en la disolución de ácido y anhídrido acético. El método de análisis empleado: disolución de una muestra pesada de los

cris­tales, adición de ex­ceso de ál­cali y va­lo­ra­ción del ex­ceso, o va­lo­ra­ción di­rec­ta de la aci­dez, no per­mite dis­tinguir si los cris­tales es­tán sol­va­ta­dos con an­hí­dri­do, con áci­do o con am­bos, con lo que las fórmu­las de la Ta­bla V se dan como re­pre­sen­ta­ti­vas so­bre la ba­se de los ín­di­ces de coor­di­na­ción 4 y 6 como más pro­ba­bles* pe­ro sin que­rer ne­gar la po­si­bi­li­dad de que en un com­pues­to da­do ha­ya par­ti­ci­pa­ción de am­bos do­no­res: áci­do y an­hí­dri­do acé­ti­cos.

A la luz de es­tos re­sul­ta­dos, po­de­mos in­ter­pre­tar los de las ex­pe­ri­en­cias XX, XXI y XXII ad­mi­tiendo que, de igual mo­do que su­cede en el be­ri­lio y con los hi­dra­tos de clo­ru­ro de ma­g­ne­sio, en los que por ca­len­ta­mien­to, se for­man pro­duc­tos de hi­drólisis, se­gún:



y que el ca­len­ta­mien­to en cor­riente de ClH gas, pro­vo­ca el des­plaza­mien­to del equi­li­brio an­te­rior de de­re­cha a iz­quier­da, tie­ne lugar una re­ac­ción de sol­vo­li­sis del mis­mo tipo



en la que en ma­yor o me­nor gra­do se eli­mina el ClH por ca­len­ta­mien­to ori­gi­nan­do su­ce­si­vos pro­duc­tos de des­com­po­si­ción; in­cluso los re­sul­ta­dos an­alí­ti­cos de la Exp. XXII, co­in­ci­den bas­tante bien con una fórmu­la bruta $\text{Cl}_2\text{Mg}\cdot 4(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Mg}$.

Que esta re­ac­ción tie­ne lugar, pa­rece apo­ya­do por el he­cho de que una dis­mi­nu­ción de pre­sión, la fa­vo­rece, (Exp. XXI y XXII) por des­plaza­mien­to del equi­li­brio de iz­quier­da a de­re­cha.

6) La re­ac­ción en­tre aceta­to de ma­g­ne­sio tetra­hi­dra­ta­do y clo­ru­ro de aceti­lo.—Al ha­cer ac­tu­ar clo­ru­ro de aceti­lo so­bre

* Véase p. ej. la obra de N. V. Sidgwick "Los elementos químicos y sus compuestos" Tomo I, pág. 233, Editorial Aguilar, Madrid, 1954.

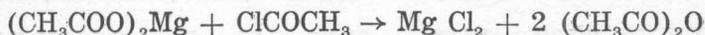
acetato de magnesio tetrahidratado, en frío y con exclusión de la humedad atmosférica, tiene lugar un lento desprendimiento de burbujas gaseosas. Si se calienta a ebullición, el ataque progresa hasta la completa disolución del sólido, formándose una disolución transparente e incolora. Si la disolución así obtenida, se enfría a temperatura ambiente y se deja estar, se separan cristales transparentes, cuyos análisis dieron los resultados que se recogen en la Tabla VI (Ensayo VIII).

TABLA VI

Exp.	% Cl	% Mg	% CH ₃ COOH	Probable fórmula del producto
XXXI	20,85	7,19	66,95	Mg _{1,00} Cl _{1,99} ·3,78CH ₃ COOH
XXXII	—	5,78	80,96	Mg _{1,00} Cl _{2,00} ·5,75CH ₃ COOH

Como puede verse en la Tabla VI, se pone nuevamente de manifiesto, la tendencia a formar solvatos con cuatro y seis moléculas de CH₃COOH; por lo que los números 4 y 6 no se alcanzan exactamente en las condiciones que hemos trabajado; (temperatura ambiente, filtración a la trompa y escurrido de los cristales en corriente de aire seco).

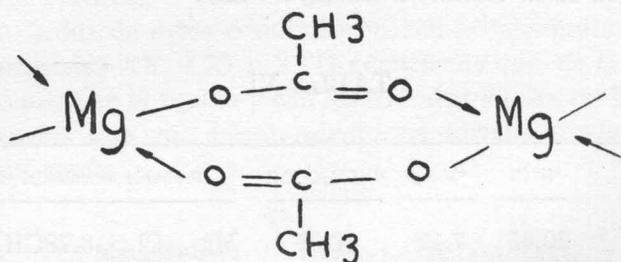
La lenta reacción del acetato magnésico en frío y la necesidad de calentar para acelerar la reacción y lograr la total disolución del sólido, es sorprendente si se tiene en cuenta, que la reacción que debe de tener lugar, además de la hidrólisis del cloruro de acetilo con las moléculas de agua de cristalización, es la formación de anhídrido acético según el proceso:



de acuerdo con lo postulado por Watt³ y colaboradores.

Sin embargo, existen claros indicios de que el acetato de magnesio, tanto en estado sólido, como en disolución acuosa concentrada, se halla polimerizado. Así Rivett^{19 20}, ha demostrado,

que la solución acuosa 5,4 molar de acetato magnésico, tiene una viscosidad enorme, 155 veces mayor que la del agua. La conductividad de las disoluciones acuosas, presenta un máximo para una disolución 1 N. Este comportamiento y el observado por nosotros, puede explicarse por la formación de autocomplejos, o admitiendo una polimerización, a través de la formación de cadenas de anillos quelatos del tipo



La ruptura de estos puentes requiere una energía de activación que hace preciso operar en caliente.

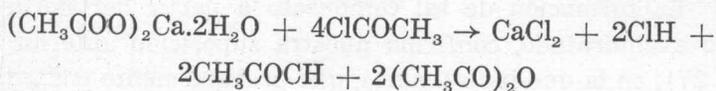
c) **Experiencias cuantitativas con sales de calcio.**

7) **La reacción del acetato de calcio odihidratado y el cloruro de acetilo.**—Según los resultados experimentales a que hemos llegado y que se recogen en la Tabla VII, parece posible concluir que la

TABLA VII

Exp.	% Cl	% Ca	% CH ₃ COOH	Fórmula correspondiente
XXXV	30,39	17,02	53,31	Cl _{2,02} Ca _{1,00} ·2,09CH ₃ COOH
XXXVI	33,90	18,85	41,34	Cl _{2,03} Ca _{1,00} 1,47CH ₃ COOH
XXXVII	34,83	20,04	43,43	Cl _{1,96} Ca _{1,00} 1,45CH ₃ COOH
XXXVIII	34,04	19,78	45,46	Cl _{1,95} Ca _{1,00} 1,54CH ₃ COOH
XXXIX	36,51	21,06	40,77	Cl _{1,96} Ca _{1,00} 1,29CH ₃ COOH
XL	33,63	19,35	39,88	Cl _{1,97} Ca _{1,00} 1,38CH ₃ COOH

reacción entre el acetato de calcio dihidratado y el cloruro de acetilo, transcurre según el esquema



de acuerdo con el proceso general que Watt y colaboradores³ postulaban para ciertos acetatos metálicos.

Igualmente se confirma la tendencia del Ca^{++} a admitir por coordinación, moléculas orgánicas oxigenadas²¹.

Es posible señalar también, a la vista de los resultados obtenidos, que el índice de coordinación para el compuesto de calcio, obtenido en estas condiciones, es de dos, ya que si bien el número máximo de moléculas de ácido acético disponibles, es de dos, para entrar como ligando, existe la posibilidad de que el acetato de acetilo (anhídrido acético) formado en la reacción de sustitución del anion, entrase también como ligando hasta completar el número de cuatro, como sucede en el caso del magnesio.

Está claro, pues, que el número 2, si no se rebasa no es por defecto de donores sino, según nuestras ideas, por impedimento entérico.

La formación del solvato es relativamente lenta y así, el sólido obtenido en la experiencia XXXV con un tiempo de reacción de 75 minutos, corresponde a la fórmula promedio de $\text{Cl}_{2.02}\text{Ca}_{1.00}\cdot 2.09\text{CH}_3\text{COOH}$, mientras que el sólido de la Exp. XXXIX obtenido tras un tiempo de reacción de solo 45 minutos, corresponde a la fórmula $\text{Cl}_{1.96}\text{Ca}_{1.00}\cdot 1.29\text{CH}_3\text{COOH}$ y valores semejantes presentan los demás preparados, obtenidos en condiciones comparables.

8) **La reacción entre el cloruro de calcio exahidratado y el cloruro de acetilo.**—Esta reacción transcurre fundamentalmente de modo que el agua de cristalización se elimina por reacción con el cloruro de acetilo del modo usual. Sin embargo, dada la capacidad del ion calcio para formar complejos oxigenados con moléculas orgánicas que contengan en su seno tal elemento,

no se produce únicamente la formación de cloruro de calcio anhidro, sino que satura su tendencia a la coordinación, con dos moléculas de ácido acético.

La formación de tal compuesto a partir del cloruro de calcio exahidratado, confirma nuestra suposición anterior (página 27), en la que indicábamos, que probablemente por impedimento estérico, no se lograba la saturación del índice de coordinación seis.

Pues bien, en la reacción con el cloruro exahidratado, se producen por hidrolisis del cloruro de acetilo, seis moléculas de ácido acético, por cada átomo de calcio, pudiendo por tanto, tomar seis moléculas, al igual que hacia el magnesio; sin embargo, los resultados que se recogen en la Tabla VIII ponen claramente de manifiesto, que el solvato más estable al menos en estado sólido, es el $\text{Cl}_2\text{Ca}\cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$.

Como la Tabla VIII muestra, al haber en este caso una relación molar $\text{Ca}^{++} : \text{CH}_3\text{COOH} = 1 : 6$, se obtiene siempre el solvato con dos moléculas de acético, mientras que en el caso de partir de acetato de calcio esto sólo se conseguía con un tiempo de reacción más largo. Sólo cuando se opera en caliente el solvato disocia una de las moléculas de CH_3COOH (Exp. XXXXI).

TABLA VIII

Exp.	% Cl	% Ca	% CH_3COOH	Fórmula promedio correspondiente
XLI	38,40	22,47	35,58	$\text{Cl}_{1,93}\text{Ca}_{1,00}\cdot 1,06\text{CH}_3\text{COOH}$
XLII	30,74	17,74	50,55	$\text{Cl}_{1,98}\text{Ca}_{1,00}\cdot 1,91\text{CH}_3\text{COOH}$
XLIII	31,50	18,25	50,66	$\text{Cl}_{1,98}\text{Ca}_{1,00}\cdot 1,86\text{CH}_3\text{COOH}$
XLIV	31,51	17,65	50,11	$\text{Cl}_{1,99}\text{Ca}_{1,00}\cdot 1,87\text{CH}_3\text{COOH}$
XLV	31,64	17,64	50,55	$\text{Cl}_{2,02}\text{Ca}_{1,00}\cdot 1,91\text{CH}_3\text{COOH}$
XLVI	31,66	17,40	51,50	$\text{Cl}_{2,05}\text{Ca}_{1,00}\cdot 1,98\text{CH}_3\text{COOH}$

La Exp. XLVI se realizó con intención de comprobar la existencia de algún solvato superior, ya que se había observado a lo largo de los dos ensayos anteriores (9 y 10), la existencia del ion Ca^{++} en los filtrados de los productos de reacción; por calentamiento y adición de ácido acético glacial, se logró la disolución total del sólido que a lo largo de las experiencias anteriores se obtiene; la disolución así obtenida, no separa fase sólida espontáneamente y por adición de éter anhidro, elimina un sólido al que corresponde la fórmula promedio $\text{Cl}_{2,204}\text{Ca}_{1,700}\cdot 1,98\text{CH}_3\text{COOH}$ análogo a los aislados en las restantes experiencias, lo cual parece confirmar que la existencia de solvatos superiores solo es posible en solución.

9) **La reacción del nitrato de calcio tetrahidratado y el cloruro de acetilo.**—Esta reacción transcurre con sustitución del anion de la sal por cloro, y deshidratación, cambiando las moléculas de agua por otras de ácido acético. De las observaciones realizadas en el Ensayo 11, parece deducirse que, mientras el ataque al anion es inmediato, manifestándose en la coloración amarilla que suministra al líquido de reacción los óxidos de nitrógeno originados en la reacción del NO_3OCCH_3 primeramente formado, la acción deshidratante tarda en tener lugar un período de tiempo aproximadamente de cinco minutos, sin poder precisarse, si cuando comienza el segundo efecto, ha terminado de realizarse el primero, o si durante cierto tiempo, tienen lugar simultáneamente.

Las reacciones del nitrato de calcio y cloruro de acetilo, transcurren con disolución total, frente a la disolución parcial que se observa en el caso de las otras sales investigadas, separando por adición de éter anhidro, un sólido de composición variable en cuanto al número de moléculas de ácido acético de solvatación se refiere, pero en el que la relación molar $\text{Cl} : \text{Ca}$ alcanza sensiblemente el valor de $2 : 1$, según puede comprobarse en la Tabla IX.

TABLA IX

Exp.	% Ca	% Cl	% CH ₃ COOH	Fórmula promedio correspondiente
XLVII	17,71	30,26	49,32	Cl _{1,94} Ca _{1,00} ·1,87CH ₃ COOH
XLVIII	22,62	38,86	35,82	Cl _{1,94} Ca _{1,00} ·1,06CH ₃ COOH
XLIX	22,69	38,86	36,11	Cl _{1,94} Ca _{1,00} ·1,06CH ₃ COOH

coincidiendo el menor contenido en ácido acético con un retardo en la aparición de cristales, ello parece indicar como hemos apuntado anteriormente, que el proceso de solvatación es lento confirmando esta suposición el hecho de que mientras en la Experiencia XLVII el líquido de reacción se mantenía en reposo durante un período de tiempo de doce horas antes de añadir el éter, en las Exp. XLVIII y XLIX la adición del agente precipitante se verificaba en el momento de terminar la reacción y en consecuencia el tiempo disponible para verificar la solvatación es menor.

Como en el caso del magnesio, el cloruro de calcio anhidro, es insoluble en cloruro de acetilo y solo se disuelve, previa solvatación, después de añadir ácido acético.

d) Experiencias cuantitativas con sales de estroncio.

10) **La reacción del cloruro de acetilo y acetato de estroncio hemihidratado.**—La reacción entre ambas especies químicas, transcurre con formación de cloruro de estroncio anhidro, de acuerdo con el comportamiento general de la serie alcalinoterrea, en que la tendencia a formar compuestos de coordinación, disminuye claramente del calcio al bario, como se demuestra por el grado de hidratación de las sales²².

Los resultados de las experiencias efectuadas en el Ens. 12, se recogen en la Tabla X.

TABLA X

Exp.	% Cl	% Sr.	% CH ₃ COOH	Fórmula promedio correspondiente
L	40,43	51,40	2,74	Cl _{1,95} Sr _{1,00} ·0,07CH ₃ COOH
LI	40,74	51,39	4,09	Cl _{1,97} Sr _{1,00} ·0,12CH ₃ COOH

De ello se deduce, que la relación molar Cl : Sr es sensiblemente la correspondiente a la formación de cloruro de estroncio el contenido en ácido acético de los sólidos aislados, puede ser debido, a que la tendencia que presenta el estroncio, a combinarse con ácidos carboxílicos para formar compuestos de coordinación todavía se manifiesta, si bien en las condiciones de la reacción no es suficiente para llegar a un compuesto definido, que únicamente alcanzan pocas moléculas y como consecuencia, se logran las fórmulas promedio expresadas en la Tabla X. Sin embargo, nos inclinamos a creer, que no se trata de una unión netamente química y que por el contrario, se encuentra retenido por adsorción, ya que el producto aislado es un polvo blanco, muy fino, que presenta una gran superficie.

11) **La reacción entre el cloruro de estroncio exahidratado y cloruro de acétilo.**—Como se deduce de las experiencias LII y LIII no se aprecia diferencia notable entre los productos de la reacción llevada a cabo en frío o en caliente. En ambos casos se trata de cloruro de estroncio anhidro, que retiene una pequeña proporción de ácido acético, al igual que sucede en los ensayos realizados con acetato de estroncio.

Los resultados de las experiencias cuantitativas llevadas a cabo con cloruro de estroncio exahidratado, se recogen en la Tabla XI.

Es de destacar en este caso, que no se muestre aumentada la proporción de ácido acético ligada al cloruro de estroncio, ya que el contenido final en el líquido de reacción es tres veces mayor y por lo tanto la tendencia a la formación de complejos oxigenados ha de ser mayor que en el caso del acetato; sin em-

bargo, la cantidad encontrada es la misma, si no algo menor, y ello nos confirma más en la suposición de que el ácido acético está adsorbido en la superficie o atrapado en los cristales.

TABLA XI

Exp.	% Cl	% Sr	% CH ₃ COOH	Fórmula promedio correspondiente
LII	41,70	51,22	1,61	Cl _{2,700} Sr _{1,700} ·0,05CH ₃ COOH
LIII	41,76	51,33	1,62	Cl _{2,701} Sr _{1,700} ·0,05CH ₃ COOH
LIV	41,62	51,52	1,41	Cl _{2,700} Sr _{1,700} ·0,04CH ₃ COOH

12) **La reacción del bromuro de estroncio exahidratado y el cloruro de acetilo.**—La reacción, en este caso, transcurre desde el momento inicial con burbujeo intenso y el sólido primitivamente apelmazado se convierte en un polvo blanco, muy fino, cuyos resultados analíticos se recogen en la Tabla XII.

La conversión es prácticamente total, puesto que la identificación de bromuro en el sólido, si bien daba resultados positivos, eran tan débiles, que se debía operar para la investigación cualitativa, con una cantidad de producto del orden del gramo, para poder identificar el Br₂ liberado. Por el contrario en el líquido filtrado, se encuentra el bromo al estado de bromuro de acetilo (Exp. LVIII).

TABLA XII

Exp.	% Cl	% Sr	% CH ₃ COOH	Fórmula promedio correspondiente
LV	44,00	53,86	1,20	Cl _{2,702} Sr _{1,700} ·0,03CH ₃ COOH
LVI	43,95	53,82	1,90	Cl _{2,702} Sr _{1,700} ·0,05CH ₃ COOH
LVII	45,05	55,06	1,90	Cl _{2,702} Sr _{1,700} ·0,05CH ₃ COOH

e) **Experiencias cuantitativas con sales de bario.**

13) **La reacción de acetato de bario monohidratado y el cloruro de acetilo.**—La reacción entre ambas especies químicas, tanto si se verifica a temperatura ambiente, como si se lleva a cabo a la abullición del cloruro de acetilo, se manifiesta externamente en un desprendimiento de burbujas gaseosas y según los resultados analíticos, recogidos en la Tabla XIII, en la transformación de la sal en cloruro de bario anhidro.

Al igual que en la reacción con sales de estroncio, la formación de complejos de coordinación con moléculas orgánicas oxigenadas, muy escasas en las sales de bario, con las condiciones de reacción que se mantienen aquí, es nula o muy escasa.

Si se aumenta el número de lavados con éter anhidro (Exp. LXII), la pequeña cantidad de CH_3COOH que retiene, puede ser eliminada; confirmándonos la hipótesis de que la naturaleza de las fuerzas de unión, era también aquí, como en el caso del estroncio, de adsorción.

TABLA XIII

Exp.	% Cl	% Ba	% CH_3COOH	Fórmula promedio correspondiente
LXI	33,83	64,74	2,41	$\text{Cl}_{2,00}\text{Ba}_{1,00}\cdot 0,08\text{CH}_3\text{COOH}$
LXII	34,30	66,60	—	$\text{Cl}_{2,01}\text{Ba}_{1,00}$

14) **La reacción del cloruro de bario dihidratado y el cloruro de acetilo.**—Cuando se mezclan ambas sustancias a la temperatura ambiente parecen no entrar en reacción; sin embargo, después de mantenerlas a la temperatura de ebullición del cloruro de acetilo durante dos horas, se obtiene la conversión en cloruro de bario anhidro, según los resultados recogidos en la Tabla XIV.



TABLA XIV

Exp.	% Cl	% Ba	% CH ₃ COOH	Fórmula promedio correspondiente
LXIII	33,90	64,50	1,22	Cl _{2,03} Ba _{1,00} .0,04CH ₃ COOH
LXIV	32,98	61,33	4,87	Cl _{2,08} Ba _{1,00} .0,16CH ₃ COOH
LXV	33,51	64,58	1,38	Cl _{2,01} Ba _{1,00} .0,05CH ₃ COOH

Los resultados de la Exp. LXIV, corresponden mejor a una fórmula promedio Cl_{2,00}Ba_{1,00}.0,08ClCOCH₃, coincidiendo con el hecho de que en tal experiencia se prescindió del lavado.

f) **El comportamiento de los nitratos de bario, estroncio y calcio anhidros y del nitrato de calcio solvatado, frente al cloruro de acetilo.**

No incluimos estos compuestos en la discusión general de las sales que tienen el mismo elemento cationico, ya que su comportamiento es semejante y la justificación del mismo también debe serlo.

Cuando se dejan en contacto nitrato de bario o de estroncio anhidros y cloruro de acetilo, aun calentando a reflujo (Ensayo 18 y 15), no se aprecia el desprendimiento de óxidos de nitrógeno, al igual que sucede cuando se opera con nitrato cálcico anhidro (Ensayo 19).

La causa de que la reacción no se efectúe, suponemos que no es debido al agua de hidratación como iniciadora de la reacción por hidrólisis, ya que según indicamos en la reacción con el nitrato de calcio hidratado, comenzaba con anterioridad el ataque a la red con sustitución del anión que la reacción de deshidratación, y por otra parte, nitratos anhidros como los de sodio o de potasio reaccionan inmediatamente con cloruro de acetilo con desprendimiento de óxidos de nitrógeno.

Nosotros hemos creído encontrar dos causas aparentes que explican el comportamiento de los nitratos alcalinoterreos:

1.^a Se basa en el hecho, de que los nitratos anhidros de calcio estroncio y bario, tienen la misma estructura cristali-

na^{32 24 25} y por lo tanto su comportamiento ya que se trata de sales insolubles en cloruro de acetilo, ha de ser análogo.

En tales condiciones, y utilizando para el cálculo de la energía de red la fórmula de A. Kaputinskii²⁶, teniendo en cuenta los valores de Yatsimrskii²⁷ y B. Weselowskii²⁸, se obtienen para los nitratos metálicos anhidros en cuestión los valores de: $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$: 494 Kcal/mol. ; $(\text{NO}_3)_2\text{Sr}$: 463KCal/mol $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ 442 Kcal/mol.; sin embargo, utilizando los valores que para los radios iónicos del NO_3^- y $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4]^{++}$ de K. B. Yatsimirskii²⁷, e igualmente la fórmula de A. Kaputinskii, se obtiene para el $(\text{NO}_3)_2\text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ el valor de 378 kcal./mol., mucho más pequeño que el correspondiente al $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$ anhidro, lo que indica que la energía necesaria para romper la red cristalina del nitrato de calcio anhidro es mayor que la que se precisa para la ruptura del nitrato de calcio tetrahidratado, explicando en tal caso el ataque al nitrato hidratado y la indiferencia frente al anhidro.

El empleo de la fórmula de Kaputinskii, presupone que las uniones sean iónicas, cosa que puede aceptarse en el caso de los alcalinoterros más pesados.

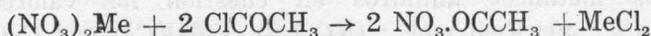
2.^a Otra forma de enfocar el problema desde un punto de vista cualitativo, es que la polarizabilidad del ion NO_3^- es mayor cuando se encuentra frente a cationes desnudos que si el campo electrostático de estos, esta disminuído por solvatación con dipolos. Así, mientras $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$. no reacciona, lo hacen tanto el $(\text{NO}_3)_2\text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como el $(\text{NO}_3)_2\text{Ca} \cdot 0,74\text{CH}_3\text{COOH}$ (Ensayo 19).

g) Ensayos cuantitativos de la reacción entre iodo, nitratos metálicos y cloruro de acetilo.

A lo largo de los ensayos realizados sobre la reacción entre cloruro de acetilo y diversos nitratos metálicos (de berilio, calcio, magnesio, cobre, cinc y cobalto hidratados), hemos observado que en la mayoría de los casos, el nitrato metálico sufría la acción del reactivo orgánico con sustitución del grupo NO_3^- por el Cl^- , y pérdida de las moléculas de agua de cristalización. Esto se manifiesta externamente por la coloración roja que

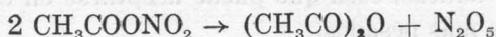
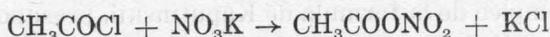
toma la masa reaccionante debido al desprendimiento de óxidos de nitrógeno.

El proceso puede esquematizarse, prescindiendo de la reacción de hidrólisis del cloruro de acetilo por el agua de cristalización, por:

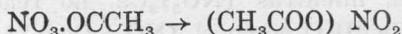


El nitrato de acetilo así formado es inestable, explicando la observación de que la mayoría de los cloruros de ácidos orgánicos, reaccionan explosivamente con HNO_3 concentrado²⁹. La reacción ha sido estudiada también por F. Francis³⁰, B. Lachowicz¹⁷, Od. Diels y H. Okada¹⁸.

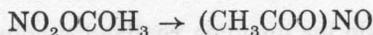
En todos los casos citados, transcurre con formación del anhídrido de ácido correspondiente, interpretada según Diels y Okada¹⁸ por el esquema de reacción:



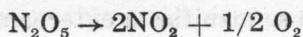
probablemente a través de nitrato de acetilo como estado inicial. Este compuesto así formado es altamente inestable y se transforma en:



acetato de nitronio. Una reacción semejante tiene lugar según Seel³¹ con el nitrito de acetilo $\text{NO}_2(\text{OCCH}_3)$, preparado por un procedimiento distinto, que se transforma en acetato de nitrosilo.



El acetato de nitrilo formado, reacciona con nitrato de acetilo según:

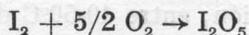
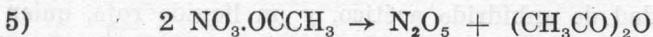
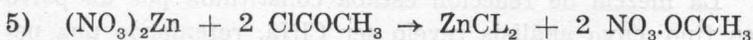
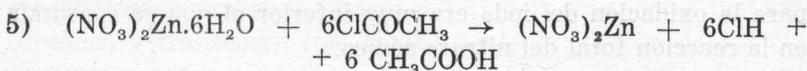


Todas estas reacciones deben ser muy rápidas y exotérmicas, pues los vapores de NO₂, se perciben inmediatamente. El calor de reacción aumenta la temperatura y suministra la energía de activación, lo que se traduce en un rápido aumento de la velocidad de reacción, como hemos descrito inicialmente.

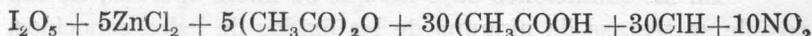
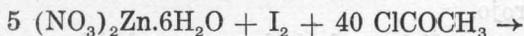
Evidentemente, el oxígeno que se libera, debe ser capaz de efectuar oxidaciones; pensamos que podría utilizarse en la preparación de I₂O₅, puesto que los mejores métodos de preparación del anhídrido del ácido iódico son: calentamiento de iodo y N₂O₅³², así como sus soluciones clorofórmicas aún a 0°C³³, o por calentamiento a reflujo a una temperatura de 70-80°C de una mezcla de iodo y ácido nítrico fumante³⁴. En nuestras condiciones experimentales, teníamos la ventaja de poder actuar en solución y con gran rapidez, ya que habíamos comprobado que las reacciones con ciertos nitratos, eran casi explosivas.

Dado que el I₂O₅, es prácticamente insoluble en la mayoría de los disolventes conocidos, elegimos para nuestro trabajo (Ensayo 20), el nitrato de cinc exahidratado, que presentaba la particularidad de dar productos de reacción totalmente solubles en cloruro de acetilo, lo que facilitaría el aislamiento de cualquier producto insoluble que pudiera formarse a partir del iodo incorporado.

Según nuestras suposiciones el proceso debería transcurrir según el siguiente esquema:



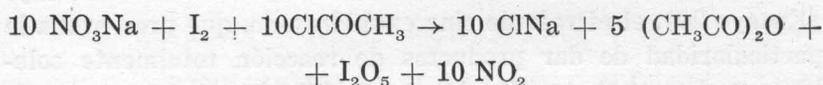
que se pueden resumir en el proceso total:



La reacción como ya se indicó, es muy violenta y transcurre de modo que al final se aprecia una disolución total. Después de eliminar los óxidos de nitrógeno, los ensayos cualitativos confirman la existencia de iodo en estado de valencia positivo.

El producto derivado de iodo, era pues perfectamente soluble en cloruro de acetilo, motivo por el que nos decidimos a sustituir el nitrato de cinc exahidratado como agente de oxidación.

Dado que los productos insolubles en cloruro de acetilo, parecen ser marcadamente iónicos, elegimos para nuestras experiencias (Ensayo 21), el nitrato sódico, cuyo producto de reacción frente al cloruro de acetilo debe ser el cloruro sódico. Con estos reactivos el proceso debe transcurrir de manera análoga con un proceso total que puede representarse por la ecuación:



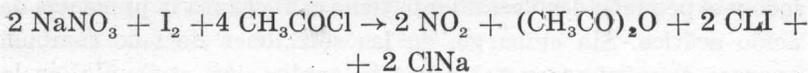
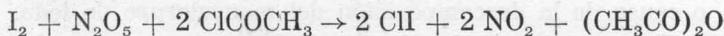
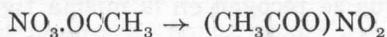
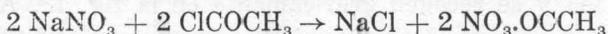
La reacción es viva, y transcurre con decoloración de la solución de iodo; apreciándose un notable burbujeo. Sin embargo, comenzamos a sospechar que la reacción que regulaba el proceso real no era la anterior, dado que el tiempo transcurrido para la oxidación del iodo era muy inferior al que se consumía en la reacción total del nitrato sódico.

La mezcla de reacción estaba constituida por un polvo blanco fino, cuyo análisis reveló ser ClNa, reteniendo una pequeña cantidad de anhídrido acético, y un líquido rojo, quien sometido a destilación a presión reducida, sufrió una decoloración inicial debido a la separación de los óxidos de nitrógeno existentes en disolución; entre 40-50°C destila una fracción que presenta una coloración roja muy intensa, finalmente se aprecia un residuo no destilable con baño de agua, fuertemente coloreado en rojo.

En las condiciones bajo las que se había operado, no era posible se tratase de ninguno de los óxidos de iodios conocidos,

puesto que su estabilidad es suficiente para soportar el tratamiento recibido sin descomposición, y de ello dedujimos que debía formarse algún otro compuesto de iodo con grado de valencia positiva.

Fundamentalmente, existía la posibilidad de formación de algún compuesto interhalogenado, es decir, del ClI ó Cl_3I , y al efecto de comprobar su formación y existencia se dirigieron las siguientes experiencias. En el supuesto de que el proceso real transcurra con formación de ClI , debe hacerlo a través de las siguientes ecuaciones parciales:



La experiencia LXVIII se realizó con las cantidades estequiométricas que rige el proceso anterior, la reacción es casi instantánea y transcurre con desprendimiento intenso de calor y sustitución del color debido al iodo por el correspondiente a los óxidos de nitrógeno. Al calentar en baño maría, se perciben vapores de iodo, interpretados como descomposición del ClI formado; se repitió la adición de nitrato sódico y cloruro de acetilo, apreciándose de nuevo la reacción descrita.

La identificación del ClI decidimos llevarla a cabo, por medio del reconocimiento y determinación de alguna propiedad físicoquímica que poseyera suficiente fuerza demostrativa.

Para ello, nos basamos en el hecho de que el ClI en solución, muestra diferencias exactamente parecidas a las del iodo³⁵. En todos los disolventes en los cuales el iodo es violeta, una ban-

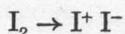
da con un máximo a 4600 A° o próximo a ella. En aquellos disolventes en los que el yodo es pardo, (p. ej. ácido acético, acetato de etilo, éter y agua) el cloruro de yodo es amarillo. En estos últimos disolventes, la absorción en el visible, es de nuevo una banda aislada, pero el máximo está desviado a 3600-3500 A° (en solución acuosa de ácido clorhídrico, bastante más, a 3443 A°).

El producto de reacción, recogido en ClH 6N, presenta tres máximos en su aspecto de absorción: uno muy pronunciado en 3580-3590 A° y dos menos intensos en 3450 A° y 4900 A°. Los datos experimentales se citan en la parte descriptiva (Tabla XXXI) y se recogen gráficamente en la fig. 1.^a. Al propio tiempo se realizaron determinaciones del aspecto del ClI en cloruro de acetilo que se recogen en la misma figura a fines comparativos.

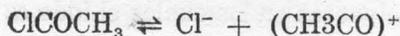
Parece ser que el máximo entre los 4800-4900 A°, debe corresponder al yodo, tanto en las soluciones del elemento como tal, o causa de la descomposición del monocloruro de yodo.

Respecto del máximo pronunciado que se aprecia en la zona de los 3.500-3.600 A°, creemos que debe originarlo el monocluro de yodo y el pequeño desplazamiento tiene como causa la presencia de ácido acético. Sin embargo, en las soluciones de yodo también aparece el máximo en tal zona; la explicación atribuida, es la siguiente: Se había observado, que las soluciones de yodo sometidas a la técnica espectrográfica, al terminar la serie de medidas realizadas, habían aclarado su color, si bien tal efecto no se debe a fotosensibilización, puesto que dos soluciones idénticas de yodo en cloruro de acetilo, una sometida a medida y la otra no, mostraban la misma absorción, dentro de un margen de error del 5 por 100.

En tal caso podemos suponer que el yodo sufre una reacción de desproporción:



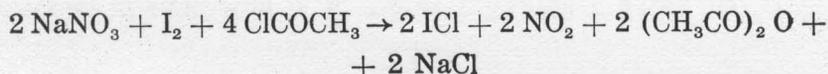
y en presencia del cloruro de acetilo ligeramente disociado



se desplazan los equilibrios hacia la formación de IClOCH_3 y ClI . tal reacción debe ser muy lenta, puesto que algunos pocos miligramos de iodo (5 mgs.) mantienen la solución coloreada durante varias horas.

Así pues, los resultados obtenidos en estas determinaciones no eran plenamente satisfactorios y tal circunstancia, es unión de algún hecho observado después, y al que más tarde haremos mención, nos decidieron a enfocar el problema desde un punto de vista, netamente químico.

Con objeto de ajustar la estequiometría de la reacción y de ello poder deducir la naturaleza de los óxidos de nitrógeno que se originaban, fuimos modificando las proporciones de iodo a nitrato hasta ajustarlas entre ciertos límites que indicaban que el proceso real estaba regido por la ecuación:



La técnica operatoria seguida era la siguiente: mezclar el iodo y nitrato finamente pulverizados, añadir el cloruro de acetilo, dejar la mezcla en reacción durante 30-50 min., calentamiento a reflujo para eliminar los óxidos de nitrógeno en disolución, y finalmente filtrado.

La alteración del orden de las operaciones de tal método de trabajo nos indicó un método cómodo de demostrar la presencia del monocloruro de iodo. Después de cesar la reacción, se filtró y el líquido rojo perfectamente transparente, se calentó a reflujo para eliminar los óxidos de nitrógeno; en efecto, la solución se aclaró notablemente y al cabo de un cierto tiempo, apreciamos la separación de un sólido blanco, pulverulento, cuyo análisis cuantitativo demostró ser ClNa con $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ocluido.

Puesto que las sustancias típicamente iónicas no parecen ser solubles en el cloruro de acetilo, la separación de ClNa no podía interpretarse como precipitación por efecto de saturación.

Sin embargo, existe la posibilidad de formación de sales complejas del tipo Cl_2IME ó Cl_4IME . De todos ellos es conocida la

tendencia a la disociación térmica, siendo la estabilidad máxima para los polihaluros simétricos, aumentando en la serie $[\text{BrII}]^- < [\text{FIBr}]^- < [\text{ClIBr}]^- < [\text{III}]^- < [\text{BrIBr}]^- < [\text{ClICl}]^-$ ³⁶, al propio tiempo que para un determinado tipo de polihaluro parece crecer siempre en la serie $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$.

$$[\text{BrII}]^- < [\text{FIBr}]^- <$$

Decidimos pues substituir el NaNO_3 por NH_4NO_3 , con objeto de intentar la formación de Cl_2INH_4 , como elemento de mayor estabilidad que permitiese mayor facilidad en el reconocimiento.

Operando según se indica en la parte descriptiva se llegó al aislamiento, con un rendimiento bastante elevado del Cl_2INH_4 , en una serie de ensayos cuyos resultados se recogen en la Tabla XV.

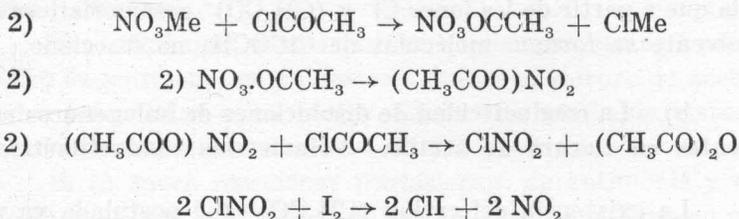
TABLA XV

Exp.	% Cl	% NH ₄	% I	Fórmula promedio correspond.
LXXV	31,18	7,47	54,42	$[\text{Cl}_{2,04} \text{I}_{1,00}] (\text{NH}_4)_{0,96}$
LXXVI-a	30,09	6,66	51,56	$[\text{Cl}_{2,06} \text{I}_{1,00}] (\text{NH}_4)_{0,91}$
LXXVI-b	31,86	7,30	53,84	$[\text{Cl}_{2,10} \text{I}_{1,00}] (\text{NH}_4)_{0,95}$
LXXVII	32,66	8,72	56,83	$[\text{Cl}_{2,04} \text{I}_{1,00}] (\text{NH}_4)_{1,06}$
LXXVIII	33,35	8,58	57,26	$[\text{Cl}_{2,01} \text{I}_{1,00}] (\text{NH}_4)_{1,02}$
LXXIX	32,47	8,19	57,71	$[\text{Cl}_{2,05} \text{I}_{1,00}] (\text{NH}_4)_{1,02}$
LXXX	32,92	8,31	57,65	$[\text{Cl}_{2,03} \text{I}_{1,00}] (\text{NH}_4)_{1,01}$
Media	32,08	7,89	55,47	$[\text{Cl}_{2,04} \text{I}_{1,00}] (\text{NH}_4)_{0,99}$
Teórico	32,84	8,38	58,79	$[\text{Cl}_{2,00} \text{I}_{1,00}] (\text{NH}_4)_{1,00}$

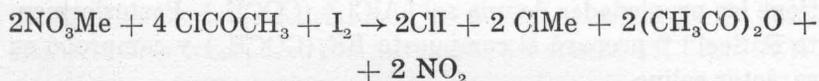
Parece pues suficientemente probado que la reacción transcurre con formación de dicloroioduro amónico por oxidación del iodo elemental en disolución de cloruro de acetilo por el nitrato amónico.

A la vista de los resultados experimentales, parece que la reacción de oxidación debe transcurrir por otros caminos distintos, sin que tenga lugar la formación del N_2O_5 , que provocaría la aparición del pentóxido de iodo.

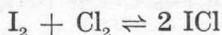
Nosotros postulamos el siguiente mecanismo de reacción:



que se puede agrupar en un proceso total



La reacción de oxidación del iodo por el cloruro de nitronio debe producirse con facilidad, pues que Mc. Morrie y Yost³⁷ determinan el equilibrio



a partir de una reacción semejante:



La formación de los diclorioduros, podemos superarla teniendo en cuenta la sugerencia realizada por Philbrick, de que la verdadera reacción en ClI acuoso es la existencia del ácido fuerte Cl_2IH , plenamente disociado en $[\text{Cl}_2\text{I}]^-$ e H^+ .

De forma análoga podemos admitir la existencia en solución de ClI y ClCOCH_3 que pueden reaccionar según:



clorioduro de acetilo, disociado igualmente en iones $[\text{Cl}_2\text{I}]^-$ y $(\text{CH}_3\text{CO})^+$, y entonces la formación de Cl_2IME , se reduce a una reacción de neutralización:

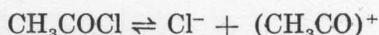


en la que a partir de los iones Cl^- y $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ característicos del disolvente se forman moléculas de ClCOCH_3 no disociado.

h) La conductividad de disoluciones de halogenuros covalentes en cloruro de acetilo.—Volumetrías conductimétricas.

La existencia del cation $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ fué postulada ya por Vanit Hoff³⁹, H. V. Huler⁴⁰ y P. Walden^{41 44}. También por F. Fairbrother⁴² por sus estudios sobre el compuesto $\text{Cl}_3\text{Al}.\text{ClCOCH}_3$ que tiene las propiedades de una sal $[\text{AlCl}_4] (\text{COCH}_3)$. Posteriormente F. Seel^{43 43} preparó el compuesto $\text{BF}_4 (\text{COCH}_3)$ y comprobó su carácter salino.

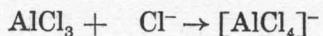
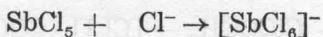
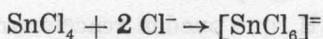
La pequeña conductividad (Ensayo23) medida para el cloruro de acetilo, permite suponer un equilibrio de disociación para el cloruro de acetilo:



de constante de disociación muy pequeña.

Habíamos observado, que ciertos halogenuros covalentes, se disolvían bien en cloruro de acetilo y que tales disoluciones, presentaban una conductividad elevada. Concretamente, estas sales eran SnCl_4 , SbCl_5 y AlCl_3 ; todas ellas son sustancias, que si bien no son ácidos pueden comportarse como tales si reaccionan con el disolvente.

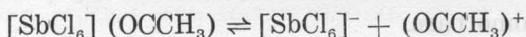
En efecto, estas sustancias muestran tendencias a captar iones Cl^- para formar respectivamente:



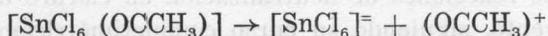
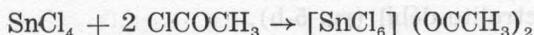
los iones cloro necesarios, los proporciona la disociación del cloruro de acetilo por desplazamiento del equilibrio en el sentido de la disociación; tales sustancias, pues, ponen en libertad iones acetilo (cationes característicos del disolvente), por captación de los iones negativos del mismo, considerándose por tal razón como ácidos indirectos.

En función del comportamiento que manifiesta el pentacloruro de antimonio en su reacción frente al cloruro de acetilo, pueden interpretarse los hechos desde otro punto de vista, si bien con los mismos resultados.

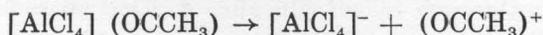
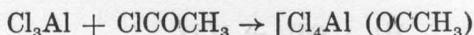
Si se hacen reaccionar pentacloruro de antimonio y cloruro de acetilo en cantidades equimoleculares, se obtiene un producto sólido blanco, que puede disolverse en exceso de cloruro de acetilo con formación de una disolución fuertemente coloreada de rojo. En tales condiciones, es posible admitir que la reacción primaria transcurre con formación del aducto $\text{SbCl}_5 \cdot \text{ClCOCH}_3$ que podemos formular como $[\text{SbCl}_6] (\text{OCCH}_3)$ quien se solvato, y ya en disolución muestra la posibilidad de disociarse según



Análogamente para los otros halogenuros covalentes es posible admitir que el proceso tiene lugar en las siguientes etapas:



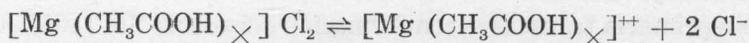
comportándose conforme a la disociación de un ácido dibásico o monobásico en el caso del Cl_3Al .



Acerca de la naturaleza de estos electrolitos en solución y por la forma de las curvas Λ / \sqrt{c} (fíag. 2-b, 3-b, 4-b), parece deducirse que no son electrolitos fuertes, ya que si bien dismi-

nuye la conductividad equivalente con la raíz cuadrada de la concentración, no lo hace de una manera lineal como sucede con los electrolitos fuertes, sino que sufre un descenso brusco para un incremento de concentración relativamente pequeño, a partir del cual, la pendiente de la curva es mucho menor. Ello indica, que la disociación no es total, en concordancia con el hecho de que la constante dieléctrica del ClCOCH_3 es 15,8 es decir, cinco veces más pequeña que la del agua y por tanto, la fuerza de atracción interiónica, ha de venir aumentada proporcionalmente a dicho valor.

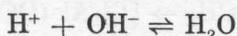
Existen otras sales solubles en cloruro de acetilo, que por su naturaleza, deben comportarse como bases, tales son el Cl_2Mg y Cl_2Zn . En el caso del cloruro de magnesio podemos indicar una disociación:



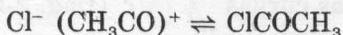
trátase pues, de una sal que en disolución deja en libertad los iones negativos característicos del disolvente, y por lo tanto se comporta como base.

Iguales consideraciones pueden hacerse respecto del cloruro de cinc, del mismo modo que sucede en los ácidos considerados, la curva Λ / \sqrt{c} para tal electrolito presenta la forma típica de un electrolito débil (rg. 5-b).

A la vista de estos hechos pensamos en la posibilidad de llevar a cabo reacciones de neutralización en cloruro de acetilo como disolvente, siguiendo su curso conductimétricamente. Al igual que en las reacciones llevadas a cabo en solución acuosa, la neutralización queda reducida a un proceso general que podemos representar por

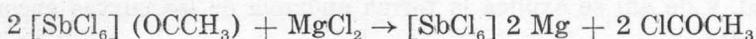


en este caso quien regiría los procesos de neutralización sería una ecuación:



deduciendo el punto de equivalencia, de la naturaleza de las curvas conductividad/ácido.

En la figura 6 se da la representación gráfica de un ensayo de tal tipo, en el que se valoraba una disolución de SbCl_5 (OCCH_3) con otra de MgCl_2 . En efecto el punto de equivalencia aparece marcado por el mínimo de conductividad, lo cual indica que los iones (CH_3CO) al ser reemplazados por los iones metálicos menos conductores, provocan un descenso en la conductividad; llegando al punto de equivalencia, una adición de la disolución de base provoca un aumento en la conductividad. El P. E., coincide bastante bien con el teórico para la ecuación:

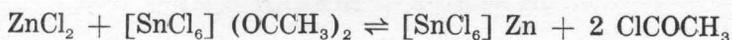


Intentamos la valoración de soluciones de cinc con otra de cloruro de estaño (IV). En las figuras 7, 8 y 9, se recogen las representaciones gráficas de los valores obtenidos en cada una de las valoraciones realizadas.

La naturaleza de estas curvas, es curiosa, puesto que para ellas cabía esperar una forma distinta, de acuerdo con la obtenida por la figura 6.

Parece ser que el compuesto formado, $\text{Zn}[\text{SnCl}_6]$, está mucho más disociado que los compuestos a partir de los cuales se forma según indican las naturalezas de las curvas que se recogen en las figuras 10-a y 10-b, que parece indicar, que su comportamiento está más cercano del típico de los electrolitos fuertes, que el de las disoluciones de SnCl_4 y ZnCl_2 , ya que la representación Λ / \sqrt{c} tiene un carácter mucho más lineal.

En la figura 10-a, la curva I representa la variación de la conductividad específica de una disolución de ZnCl_2 en ClCOCH_3 , con la concentración. La curva II está construida llevando sobre la I los valores correspondientes a la conductividad de disoluciones de SnCl_4 a cada una de las concentraciones. La curva III representa las conductividades experimentales de disoluciones preparadas por radiaciones de una disolución de SnCl_4 a otra de ZnCl_2 en ClCOCH_3 según el esquema de reacción:



Se observa, si bien la diferencia no es muy marcada, que mientras una disolución de SnCl_4 en ClCOCH_3 tiene una conductividad para una concentración determinada que vendrá dada indudablemente en función del número de iones $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ y $[\text{SnCl}_6]^-$, y el cloruro de cinc a esa misma concentración suministra iones Zn^{++} e iones Cl^- , una solución en la que solamente suministran conductividad los iones $[\text{SnSl}_6]^{--}$ y Zn^{++} muestre una conductividad mayor. Ello parece una prueba suficiente de que el complejo formado está más disociado.

En estas condiciones, a medida que aumenta la cantidad de cloroestannato en la disolución, debe aumentar la conductividad, y de ahí se explica la forma anómala de las curvas encontradas.

1) Cloroestannatos alcalinotérreos.

Con el fin de comprobar si nuestras hipótesis de formación de cloroestannatos metálicos por acción de disoluciones de Cl_4Sn en ClCOCH_3 sobre cloruros metálicos eran ciertas, y determinar hasta qué punto lá posibilidad de existencia y aislamiento de sales en las que solamente hubiese neutralizada una basicidad es decir, sales ácidas, eran asequible, planeamos los siguientes ensayos.

15) **La reacción de cloruro de acetilo, cloruro de estaño (IV) y cloruro de magnesio.**—Por ensayos cualitativos se había observado, que la reacción que tenía lugar a temperatura ambiente entre cloruro de magnesio solvatado sólido, cloruro de estaño (IV) y cloruro de acetilo, transcurría con burbujeo y disolución de ls cristales. De la disolución así obtenida, se separaban espontáneamente o después de concentrar, cristales incoloros; las determinaciones analíticas pertinentes, permitieron asignarles las fórmulas que se recogen en la Tabla XVI.

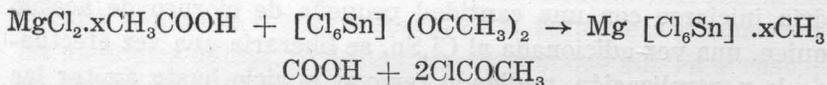
TABLA XVI

Experiencia	Fórmula promedio correspondiente		
LXXXIV	[Cl _{6,02} Sn _{1,09}]	Mg _{1,00} . 6,23	CH ₃ COOH
LXXXV	[Cl _{5,85} Sn _{1,03}]	Mg _{1,00} . 5,91	CH ₃ COOH
LXXXVI	[Cl _{5,80} Sn _{1,00}]	Mg _{1,02} . 6,42	CH ₃ COOH
LXXXVII	[Cl _{5,81} Sn _{1,00}]	Mg _{1,03} . 6,24	CH ₃ COOH
LXXXVIII	[Cl _{5,80} Sn _{1,02}]	Mg _{1,00} . 5,67	CH ₃ COOH
LXXXIX	[Cl _{5,89} Sn _{1,03}]	Mg _{1,00} . 5,80	CH ₃ COOH
Media	[Cl _{5,80} Sn _{1,02}]	Mg _{1,00} . 6,04	CH ₃ COOH

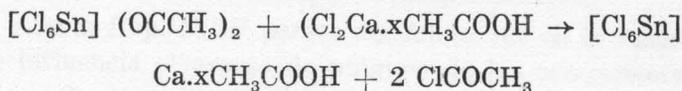
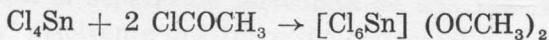
A la vista de los resultados recogidos, resulta claro que la reacción transcurre con formación de cloroestannato de magnesio con seis moléculas de ácido acético de cristalización.

Se observa también que el índice de coordinación para el magnesio, alcanza el valor de seis, al igual que sucedía en la reacción primaria de formación de cloruro solvatado, como se describe en el apartado correspondiente.

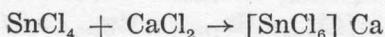
Así pues, postulamos para esta reacción, el esquema siguiente:



16) La reacción de cloruro de acetilo, cloruro de estaño (IV) y cloruro de calcio.—La reacción transcurre en el sentido de formación de cloroestannato de calcio, a través de los pasos siguientes:



Que la reacción transcurre así, a través de la formación intermedia del $[\text{Cl}_6\text{Sn}] (\text{OCCH}_3)_2$ parece probarlo el hecho señalado en la experiencia XCIV en la que el contacto de las sustancias que entran a formar parte en la composición del cloroestannato, no condujo a reacción ninguna, y sí lo hace al verificar la adición de ClCOCH_3 . En otras palabras: la reacción de formación del $[\text{SnCl}_6]\text{Ca} \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}$, no transcurre directamente entre los compuestos SnCl_4 , Cl_2Ca y CH_3COCH_3 , según un esquema que pudiera ser:



sino que por el contrario, parece ser debido a un esquema como el indicado anteriormente, en el que la adición del SnCl_4 al Cl_2Ca , no se efectúa directamente sino a través de la formación de cloroestannato de acetilo.

Es curioso señalar, que tales reacciones pudieran llevarse a cabo con una cantidad de cloruro de acetilo menor que la teoría ya que si bien se consumen dos moléculas de ClCOCH_3 por cada una de SnCl_4 en la formación del cloroestannato de acetilo, la reacción de neutralización final libera dos moléculas de ClCOCH_3 , de modo que, al menos teóricamente, la reacción podría iniciarse con una cantidad pequeña de cloruro de acetilo quien, una vez adicionada al Cl_4Sn , se liberaría una vez efectuada la neutralización, pudiendo renovar el ciclo hasta agotar las cantidades de Cl_4Sn y CaCl_2 originales, pudiendo considerarse tales reacciones casi como catalíticas. No se ha verificado esta idea por razones prácticas, pues se requiere un mínimo de cloruro de acetilo para cubrir todo el sólido reaccionante.

TABLA XVII

Experiencia	Fórmula promedio correspondiente
XC	$[Cl_{6,18} Sn_{1,00}] Ca_{1,18} \cdot 3,69CH_3COOH \cdot 1,56 Et_2O$
XCI	$[Cl_{5,91} Sn_{1,02}] Ca_{1,00} \cdot 6,01CH_3COOH$
XCII	$[Cl_{5,93} Sn_{1,03}] Ca_{1,00} \cdot 5,93CH_3COOH$
XCIII	$[Cl_{6,06} Sn_{1,00}] Ca_{1,03} \cdot 4,37CH_3COOH \cdot 0,76 Et_2O$
XCIV-a	$[Cl_{6,16} Sn_{1,10}] Ca_{1,00} \cdot 3,55CH_3COOH \cdot 1,36 Et_2O$
XCIV-b	$[Cl_{6,06} Sn_{1,03}] Ca_{1,00} \cdot 3,74CH_3COOH \cdot 1,16 Et_2O$
XCIV-c	$[Cl_{5,95} Sn_{1,00}] Ca_{1,04} \cdot 3,99CH_3COOH \cdot 1,43 Et_2O$
XCV	$[Cl_{5,88} Sn_{1,02}] Ca_{1,00} \cdot 5,00CH_3COOH$
XCVI-a	$[Cl_{6,20} Sn_{1,00}] Ca_{1,03} \cdot 5,65CH_3COOH$
XCVI-b	$[Cl_{6,16} Sn_{1,00}] Ca_{1,00} \cdot 5,77CH_3COOH$
XCVI-c	$[Cl_{6,07} Sn_{1,00}] Ca_{1,01} \cdot 5,99CH_3COOH$
XCVI-d	$[Cl_{6,15} Sn_{1,00}] Ca_{1,00} \cdot 5,55CH_3COOH$

De los resultados expresados en la tabla XVII, se infiere claramente, la formación de cloroestannato de calcio, ya que el valor promedio de todos los análisis realizados alcanza la expresión $Cl:Sn:Ca = 5,94 : 1,00 : 1,00$ en excelente concordancia con el valor teórico de $6:1:1$. Respecto de la naturaleza y número de las moléculas unidas, se deduce claramente que aún en el caso de que existen dos donores en competición, se encuentra mucho más favorecida la entrada de ácido acético que de éter como ligandos.

Parece, que la presencia de éter como ligando, es debida a un intercambio que tiene lugar cuando se deja en contacto la fase sólida con éter anhidro durante un período de tiempo más o menos largo. En cambio, cuando la adición de éter tiene como consecuencia la separación inmediata de una fase sólida, si se eliminan el disolvente por filtración con rapidez, el intercambio es nulo o se lleva a cabo en muy pequeña extensión.

De la Exp. XCIV parece deducirse que en la reacción no tiene influencia el exceso de ninguno de los componentes; sin embargo, la presencia de un exceso de ácido acético parece cau-

sar un retardo en la cristalización o exigir una mayor cantidad de éter para el desmezcle líquido.

Merece también hacerse resaltar el hecho de que mientras por reacción de cloruro de calcio exahidratado y cloruro de acetilo se aísla de la solución o del sólido primariamente separado, cloruro de calcio con un número máximo de moléculas de ácido acético ligadas de dos, cuando se prepara exacloroestannato de calcio el número de moléculas de ligando alcanza valores de seis o muy próximos a él. Ello constituye una prueba más a favor de que el producto aislado es una especie química definida y no una mezcla de tetracloruro de estaño y cloruro de calcio solvatado.

Al propio tiempo parece un argument favorecedor a la hipótesis realizada de que el paso de iones calcio a la disolución se efectúa a través de la formación de solvatos superiores, que si bien son estables en solución y no en estado sólido cuando se trata de $\text{CaCl}_2 \cdot x\text{CH}_3\text{COOH}$ ($x > 2$), parece posible su existencia en fase sólida cuando el producto que se separa es el exacloroestannato de calcio solvatado, debido a que el mayor tamaño del anion permite la entrada en la red cristalina de un cation también más voluminoso.

17) La reacción de cloruro de acetilo, cloruro de estaño (IV) y cloruro de estroncio.—Habíamos indicado en el ensayo 13 que, la reacción entre cloruro de estroncio exahidratado y cloruro de acetilo, transcurría con formación de cloruro de estroncio anhidro, que retenía pequeñas porciones de ácido acético, y era insoluble o poco soluble en el medio de reacción.

Si a la mezcla de reacción se añade SnCl_4 directamente o en disolución de cloruro de acetilo, se aprecia burbujeo y disolución del sólido (SrCl_2) parcial, y que por calentamiento suave y agitación durante un período de tiempo suficientemente prolongado, llega a ser total.

La mezcla de reacción se filtra para separar el exceso de cloruro de estroncio que pudiera quedar y el líquido claro y transparente por enfriamiento o concentración se hace cristalizar.

En el producto así obtenido se cumple la proporción molar Cl:Sn:Sr = 6:1:1, según puede apreciarse en las tres primeras experiencias de la Tabla XVIII.

TABLA XVIII

Experiencia	Fórmula promedio correspondiente		
XCVII	[Cl _{5,96} Sn _{1,04}]	Sr _{1,00}	. 6,30 CH ₃ COOH
XCVIII	[Cl _{6,06} Sn _{1,00}]	Sr _{1,03}	. 6,50 CH ₃ COOH
XCIX	[Cl _{6,01} Sn _{1,04}]	Sr _{1,00}	. 6,23 CH ₃ COOH
C	[Cl _{6,58} Sn _{1,19}]	Sr _{1,00}	. 6,62 CH ₃ COOH
CI	[Cl _{5,95} Sn _{1,03}]	Sr _{1,00}	. 6,84 CH ₃ COOH
CII	[Cl _{5,96} Sn _{1,01}]	Sr _{1,00}	. 6,70 CH ₃ COOH
CIII	[Cl _{5,88} Sn _{1,00}]	Sr _{1,01}	. 6,12 CH ₃ COOH
CIV	[Cl _{5,91} Sn _{1,00}]	Sr _{1,02}	. 6,38 CH ₃ COOH

La Exp. C muestra un contenido anormalmente alto en Cl y Sn, que puede tener como origen el método seguido en el aislamiento del sólido, ya que se partió de una disolución fuertemente concentrada en SnCl₄, y quien debía estar en exceso considerable sobre la cantidad de cloruro de estroncio; se concentró por evaporación en desecador de vacío y del sólido separado se efectuó el análisis; lógicamente la cantidad de SnCl₄ ocluido debía ser considerable.

Por ello, en las cuatro restantes experiencias, se operó concentrando las disoluciones obtenidas por el procedimiento descrito antes, en desecador de vacío, si bien la mezcla de reacción se preparaba con defecto de SnCl₄ y el tiempo de reacción se prolongaba durante 24 horas o más, para asegurar que no había exceso de SnCl₄ sin reaccionar.

Parece pues, a la vista de los datos recogidos en la Tabla XVIII y cuyo valor promedio, prescindiendo del señalado para la Exp. C. corresponde a [Cl_{5,90} Sn_{1,01}] Sr_{1,00} . 6,38 CH₃COOH, que la reacción transcurre con formación de [Cl₆Sn] Sr y su

mecanismo de formación debe regirse por las mismas causas que dedujimos para el compuesto de calcio. Al igual que sucede con el exacloroestannato de calcio, el de estroncio, muestra todavía la tendencia a adquirir el número máximo de seis ligandos, y en este caso quizá todavía se alcanza un promedio de 6,38 superior al de aquel. Es curioso que mientras por reacción del acetato o cloruro de estroncio hidratados, con cloruro de acetilo, solamente se llega a la consecución de cloruro de estroncio anhidro; en la reacción que pasa por la fase de disolución se separa un compuesto en el que se presentan seis moléculas de ácido acético por cada átomo de estroncio. También aquí, el anión más voluminoso permite una solvatación mayor que en el caso del cloruro de estroncio.

18) **La reacción de cloruro de acetilo, cloruro de estaño (IV) y cloruro de bario.**—La reacción entre estas especies químicas, transcurre con ciertas peculiaridades, respecto de los otros miembros de la serie alcalinotérrea.

Si sobre una suspensión de cloruro de bario anhidro en cloruro de acetilo, (obtenida por reacción entre $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y ClCOCH_3) se añade una cantidad de Cl_4Sn , se observa, que parte del sólido en suspensión se disuelve; el residuo sólido que queda es cloruro de bario que retiene una cierta cantidad de tetracloruro de estaño, pero sin que ambas guarden ninguna proporción estequiométrica. De la disolución, no se logra separar ningún sólido por los procedimientos empleados para los otros cloroestannatos y sin embargo, da manifiestamente la reacción del ion bario.

Pensamos ensayar entonces, la precipitación por cambio de disolventes; y puesto que los cloroestannatos son estables en solución acuosa de ac., clorhídrico, dejamos caer una parte de la solución sobre agua; si se recoge en poca cantidad de agua, la mezcla de los líquidos se transforma en una masa sólida que se disuelve si se añaden cantidades crecientes de agua; de esta disolución la adición de alcohol separa cristales blancos, fenómeno que se reproduce si se añade directamente alcohol sobre la solución primitiva. El análisis de los cristales así obte-

nidos, revela que se tratan de cloruro bórico con acetato de etilo en proporción de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Evidentemente, éste procede de la reacción de alcoholisis del cloruro de acetilo, según:



tanto la reacción de hidrólisis que tiene lugar en el caso de recoger el producto de la reacción sobre agua, como esta de alcoholisis son fuertemente exotérmicas, motivo que se creyó causante de la ruptura del cloroestannato de bario, que debía originarse de acuerdo con lo que sucedía para el resto de la serie alcalinotérrica.

Si la solución primitiva se trata con cantidades crecientes de éter, se separa una fase líquida heterogénea, que por agitación solidifica dando un producto amarillento, en el cual la relación molar $\text{Cl}:\text{Sn}:\text{Ba} = 12:2:1$.

Esta estequiometría está de acuerdo con la formación del complejo $2\text{Cl}_4\text{Sn} \cdot \text{Cl}_2\text{Ba} \cdot 2\text{ClCOCH}_3$, o escrito de otro modo:



TABLA XIX

Experiencia	Fórmula promedio correspondiente
CVI	$[\text{Cl}_{5,93} \text{Sn}_{1,04} (\text{OCCH}_3)_{0,93}]_2 \text{Ba}_{1,00} \cdot 2,12 \text{Et}_2\text{O}$
CVII	$[\text{Cl}_{6,00} \text{Sn}_{1,18} (\text{OCCH}_3)_{1,00}]_2 \text{Ba}_{1,00} \cdot 3,14 \text{Et}_2\text{O}$
CVIII	$[\text{Cl}_{5,92} \text{Sn}_{0,96} (\text{OCCH}_3)_{0,87}]_2 \text{Ba}_{1,00} \cdot 3,06 \text{Et}_2\text{O}$
CIX	$[\text{Cl}_{6,14} \text{Sn}_{1,01} (\text{OCCH}_3)_{1,14}]_2 \text{Ba}_{5,00} \cdot 2,88 \text{Et}_2\text{O}$
CX	$[\text{Cl}_{6,02} \text{Sn}_{1,00} (\text{ACCH}_3)_{0,93}]_2 \text{Ba}_{1,00} \cdot 2,95 \text{Et}_2\text{O}$

CUESTIONES TEORICAS

1ª) MECANISMO DE REACCION

En todas las sales hidratadas estudiadas, la reacción con cloruro de acetilo lleva consigo, la destrucción del agua de hidratación y la sustitución de los aniones de la sal de partida, por el anión cloruro del reactivo atacante, sin que sea posible establecer un orden de prelación para ambos procesos, ya que probablemente tienen lugar simultáneamente, en mayor o menor escala.

Mientras el primer proceso mencionado es completamente general, como es el segundo en su primer paso, las características de los compuestos así formados y su evolución posterior, dependen de la naturaleza del anión, es decir, de cual sea la sal que reacciona. Discutiremos a continuación por separado las características observadas de ambos procesos.

a) **El ataque del agua por el cloruro de acetilo** *.—Es conocido, que los cloruros de ácido se distinguen por su especial reactividad y sobre todo por su sensibilidad frente al agua, que los descomponen rápidamente, poniendo en libertad a los ácidos constituyentes.

En los hidratos salinos, las moléculas de agua de cristalización, están unidas de varios, modos distintos, pudiéndose distinguir, además de la impropriamente llamada agua de cons-

*) La discusión que sigue, ha sido tomada de la Tesis Doctoral de E. González Peña⁷ y se incluye aquí solamente para la mejor comprensión de los procesos tratados.

titución (por no existir tales moléculas de agua en la estructura, si bien se forman por calentamiento suficiente) y del agua de imbibición por sus características poco específicas, los siguientes tipos⁴⁵.

Agua de red.—Esta clase de agua se presenta en proporciones estequiométricas y ocupa posiciones definidas de la red cristalina, pero no está directamente asociada con ningún anión o cation particular. Tal condición puede realizarse cuando ninguno de los iones presenta una fuerte tendencia a atraer moléculas de agua o si hubiese más moléculas de agua presentes que las que pueden asociarse con los aniones y cationes. Así, por ejemplo, muchos halogenuros simples y complejos como $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{Cl},\text{Br})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, contienen moléculas de agua que son presumiblemente de este tipo. Como hemos dicho, también el agua existente en muchos compuestos excesivamente hidratados debe ser agua de red. Este desde luego es, el caso particular de los alumbres $\text{M}^{\text{I}} \text{M}^{\text{III}} (\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, en los que seis moléculas de agua, se coordinan octaédricamente alrededor del ion M^{III} y las seis restantes se distribuyen también octaédricamente alrededor del M^{I} , pero a distancias demasiado grandes para que exista una unión definida⁴⁶. También en los isopoliácidos y sus sales, las cantidades excesivas de agua se colocan al parecer, en los huecos de la red cristalina⁴⁷.

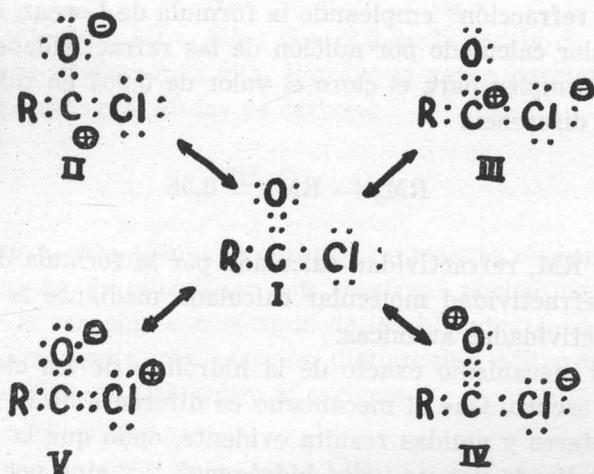
Agua de coordinación. Tal agua, se asocia en cantidades estequiométricas con los cationes y generalmente se dice que está unida por enlaces coordinados. Esto implicaría una exacta similitud entre todos los hidratos, y tales complejos de Werner, como los aniones metálicos. Realmente, la situación es bastante más compleja. Hay un gran número de razones para creer, que mientras en algunos ejemplos los acuocaciones existen en forma de entidades esencialmente covalentes, en otros casos, la presencia del agua está regida totalmente por atracciones electrostáticas o por los requerimientos de estabilidad del cristal. La analogía destacada por Werner, entre hidratos y aniones, debe modificarse a la luz de observaciones más recientes. En los com-

puestos complejos que son isómeros de hidratación, parece ser que el agua está unida a los cationes con enlaces covalentes en la mayor parte de los demás casos, sin embargo, los enlaces son más estrictamente comparables a los existentes en complejos normales reversiblemente disociados. Aunque muchas sales cristalinas se caracterizan por contener acuocaciones de estequiometría bien definida, la naturaleza de tales iones no está bien establecida, ni hay certidumbre de su existencia en disolución acuosa, porque los resultados de los variados métodos ideados para determinar su composición, oscilan entre límites muy amplios⁴⁸.

Agua aniónica.—Se presenta en cantidades estequiométricas en algunos cristales, pero está asociada con los aniones, más bien que con los cationes, probablemente a través de la formación de puentes de hidrógeno. El agua aniónica no es muy frecuente, pero se presenta en un cierto número de sulfatos hidratados en los que el número de moléculas de agua es superior al número de coordinación del ion metálico. Un ejemplo típico es el $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁹ y lo mismo debe suceder en otros sulfatos hidratados como el $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁰. El fenómeno puede ser también característico de otras sales que contienen oxianiones.

Según el modo de unión y la energía de los enlaces que retienen las moléculas de agua, pudiera esperarse una mayor o menor reactividad frente al cloruro de acetilo, o incluso, que en todos los casos, las moléculas de agua constituyentes de los hidratos salinos puedan reaccionar con el cloruro de acetilo con formación de cloruro de hidrógeno y ácido acético.

Como indicamos anteriormente, quizá sea la principal propiedad química de los cloruros de ácido de la serie alifática, su pronunciada tendencia a sufrir hidrólisis reacción que demuestra la fácil ruptura del enlace C-Cl en los cloruros de ácido $\text{R} \cdot \text{COCl}$, a diferencia de lo que acontece con los cloruros de alquilo $\text{R} \cdot \text{Cl}$. La presencia de un grupo carbonilo en el cloruro de ácido, permite un número de posibles estructuras mesómeras que se presentan en el siguiente cuadro:



La estructura II representa el tipo de resonancia usualmente postulado en el grupo carbonilo de los aldehídos, las estructuras III y IV son iónicas y la V implica un átomo de Cl con una carga parcial positiva y unido al átomo de carbono por un doble enlace.

Los datos procedentes de medidas de distancias de enlace en el cloruro de acetilo, indican que la estructura IV, contribuye significativamente ya que la distancia C-O medida es $1,14 \pm 0,05 \text{ \AA}^{51}$, más corta que la distancia C-O en las cetonas $1,19 \pm 0,02 \text{ \AA}^{52}$ pareciendo indicar que el alcance existente entre C-O en el cloruro de acetilo, debe tener cierta contribución de triple enlace.

Por otra parte, la distancia C-Cl es de $1,82 \pm 0,01 \text{ \AA}^{53}$, más larga que la correspondiente distancia C-Cl en los cloruros de alquilo a la que Bastiansen y Viervoll⁵³ atribuyen un valor de $1,779 \text{ \AA}$ y A. Simmons⁵⁴ encuentra el valor $1,786 \text{ \AA}$; aceptando que en distintos enlaces entre los mismos átomos, el más corto es el más robusto, la estructura IV concuerda en general con la observada debilidad del enlace C-Cl en los cloruros de ácido.

Otros datos físicos, ayudan a delimitar el carácter infrecuente del átomo de cloro en el cloruro de acetilo. La refractividad molecular del cloruro de acetilo, calculada de la densidad⁵⁵ e

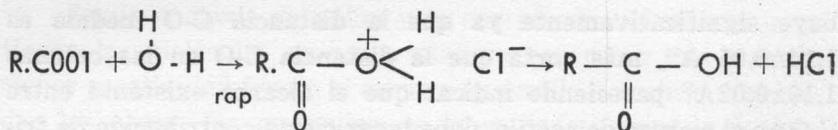
índice de refracción⁵⁶ empleando la fórmula de Lorenz, es mayor que el valor calculado por adición de las refractividades atómicas, si se emplea para el cloro el valor de 5,967 en tales condiciones la diferencia

$$RM_2 - RM_1 = 0,55$$

en donde RM_2 refractividad calculada por la fórmula de Lorenz y RM_1 refractividad molecular calculada mediante la suma de las refractividades atómicas.

El mecanismo exacto de la hidrólisis de los cloruros de ácido es oscuro. Que el mecanismo es diferente de la hidrólisis de los esteres y amidas resulta evidente, dado que la hidrólisis no es catalizada por los iones hidrógeno^{57 58 59} sino por los iones oxhídrido^{60 61}. El mecanismo debe ser análogo al de la hidrólisis de los anhídridos acético, propiónico y butírico, pues tampoco aquí hay acción catalítica de los iones hidrógeno⁶².

Cuando el agua es fácilmente asequible, por consiguiente en la reacción de cloruro de acetilo con agua libre, parece probable que el mecanismo sea del tipo SN^1 , es decir una reacción aparentemente de primer orden

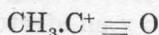


de acuerdo con las observaciones de Gold⁶³ y Leman⁶⁴.

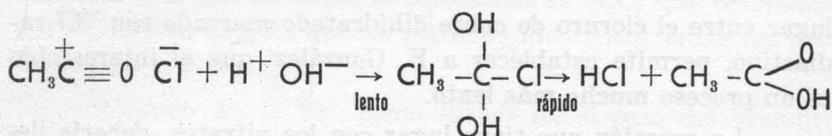
Sin embargo, en el caso que nos ocupa de la reacción del cloruro de acetilo, no con agua libre, sino con el agua ligadas de los hidratos salinos, creemos que la cuestión debe de considerarse desde otro punto de vista.

En la forma mesomera IV, propuesta para el cloruro de acetilo, aparece una carga parcial positiva sobre el átomo de oxígeno. Sin embargo, en el ion acetilo $(CH_3.CO)^+$ los electrones del triple enlace $C=O$ serán mucho más atraídos por el átomo de oxígeno que por el de carbono, pues aquel tiene una mayor

electronegatividad (O ~ 3,5 ; C ~ 2,5 en la escala de Pauling) y una carga nuclear más alta. Por ello la carga parcial positiva debe de residir en el átomo de carbono



en cuyo caso, este átomo de carbono representa un centro electrofílico capaz de reaccionar con reactivos nucleofílicos (anionoides) y la reacción con el agua de los hidratos salinos puede representarse como una reacción dimolecular SN² con un ataque nucleofílico de OH⁻ sobre el carbono



en concordancia con el mecanismo propuesto por Remick⁶⁵ para la hidrólisis con poca agua del cloruro de benzoilo en disolventes anhidros.

b) **El ataque de los aniones de las sales sólidas por el cloruro de acetilo.**—Ya hemos visto, que en las sales hidratadas, los aniones se transforman en compuestos, solubles en cloruro de acetilo.

La sustitución podía apoyarse en el ataque a la sal por ClH formado en la reacción de hidrólisis del agua de hidratación. Sin embargo, tal hecho exigiría que las sales anhidras no reaccionasen en absoluto, lo cual es falso, e incluso óxidos metálicos reaccionan en condiciones adecuadas para formar cloruros anhidros.

A la luz de la interpretación de la reacción con el agua, como un ataque nucleofílico del ion OH⁻, está claro, que con los aniones de las sales tratadas, el primer paso del ataque debe ser semejante, es decir un proceso nucleofílico (anionoides) que lleva a la formación de Al(OCCH₃) ó A₂(OCCH₃) donde A₁ y A₂ representan respectivamente aniones mono y divalentes.

Las sales utilizadas por nosotros poseían como anión: cloruro bromuro, acetato, nitrato y sulfato.

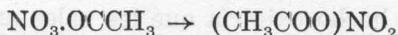
De acuerdo con el mecanismo postulado, en el líquido de las reacciones respectivas, debería esperarse la presencia de las respectivas sales de acetilo; y en efecto, E. González₁ demuestra la existencia de acetato de acetilo (anhídrido acético) en el líquido de reacción cuando $A_1 \text{ CH}_3\text{COO}^-$. De igual modo¹, si bien no logra aislar el sulfato de acetilo en estado de pureza, cuando utiliza una sal en la que $A_2 \text{ SO}_4$ separa una fase muy enriquecida en él, justificándolo por la descomposición espontánea que tiene lugar.

En el caso de $A_1 \text{ Cl}^-$, el estudio de la reacción que tiene lugar entre el cloruro de cobre dihidratado marcado con ^{36}Cl radiactivo, permite establecer a E. González¹ que el intercambio es un proceso mucho más lento.

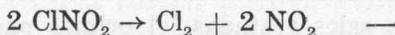
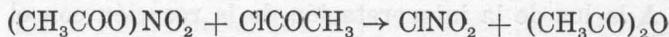
La reacción que tiene lugar con los nitratos, debería llevar consigo la formación de nitrato de acetilo, pero tanto éste como la mayoría de los nitratos de ácido, son inestables y evolucionan rápidamente.

Con intención de penetrar en el mecanismo de tal descomposición posterior, planeamos y llevamos a cabo las experiencias recogidas en los ensayos 20, 21 y 22. A la vista de los resultados obtenidos, parece posible deducir que la reacción transcurre por los siguientes estadios:

El nitrato de acetilo primeramente formado sufre transposición según:

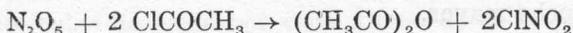
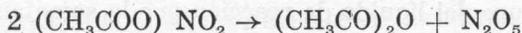
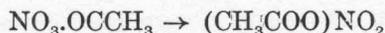


quien reaccionando con ClCOCH_3 , siempre en exceso



siendo el ClNO_2 o el Cl_2 formado en su descomposición, quienes se encargan de la oxidación del iodo a monocluro de iodo.

Otro mecanismo que parece estar más de acuerdo con la hipótesis de O. Diels y H. Okada¹⁸ es el siguiente:



Decidir sobre cual de las dos posibilidades tiene efecto en la realidad, no es fácil, sin embargo nos inclinamos a admitir como más cierta la que no exige la formación de N_2O_5 que originaría por oxidación, el I_2O_5 , que no pudimos identificar entre los productos de reacción.

Cuando $\text{A}_1 = \text{Br}^-$, como sucede en el caso del bromuro de estroncio exahidratado, debe formarse BrOCCH_3 y quedar en el residuo líquido de la reacción.

En la Exp. LVIII se dan los detalles operatorios, con que se trató el líquido de reacción.

La fase líquida de la reacción, debería estar constituida por las siguientes especies químicas: ácido acético originado en la hidrólisis del ClCOCH_3 por el agua de hidratación, cloruro de acetilo, ClH gas en la medida que de el valor de su solubilidad cloruro o bromuro de estroncio si son solubles y finalmente el BrOCCH_3 posiblemente formado. Aun admitiendo que estos procesos de deshidratación y ataque al anión, sean simultáneos, es decir, que todavía quede agua de cristalización sin atacar cuando se haya formado BrOCCH_3 , y por consiguiente, pueda entrar a formar éste en el intercambio hidrolítico normal con formación de ácido acético y bromuro de hidrógeno, éste, es capaz de actuar sobre el cloruro de acetilo con formación de bromuro de acetilo y ClH gas, según O. Aschan⁶⁶; J. H. Simmons y colaboradores⁶⁷, H. Staudinger y E. Anthes⁶⁸; al igual que sucede con IH ⁶⁸ ⁶⁹ o con ioduros de calcio o magnesio⁷⁰.

Al líquido de reacción, que presentaba color amarillo, se le sometió a destilación fraccionada; recogiendo una fracción en-

tre 45-55°C que identificamos como ClCOCH_3 . En distinto colector recibimos una segunda fracción, que pase entre 70-80°C y finalmente existe una tercera fracción que destila entre 115-125°C.

Debe tenerse en cuenta, que no es posible aislar el BrOCCH_3 puro del líquido de reacción por la semejanza de propiedades que presenta con el ClCOCH_3 , que debe existir en proporción mucho mayor.

El líquido recogido entre 70-80°C y que debe ser BrOCCH_3 (P. eb. a 760 mm Hg. 76,9°C), debe estar constituido únicamente por una mezcla de ClCOCH_3 , CH_3COOH y BrCOCH_3 ya que las dos primeras sustancias se hallan en proporción mucho mayor y siempre serán arrastradas en la destilación a pesar de la diferencia en los puntos de ebullición. De dicha fase, eliminamos el posible BrH gas, puesto que habíamos recogido ya una fracción anterior y el posible Br_2Sr disuelto, que quedaría como residuo en el matraz de destilación.

Renunciamos a la idea de verificar un punto de ebullición sobre la fracción separada, ya que como indicamos anteriormente, no debía estar solamente constituido por una sola especie química. En la fracción así separada, investigamos la presencia de bromuros con resultado positivo manifiesto.

c) **El efecto de solvatación en la disolución de las sales.**
—Parece suficientemente claro, que el paso de un cation metálico a la solución se efectúa a través de un proceso previo de solvatación.

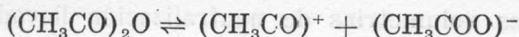
Tal ocurre, según indicamos, en el magnesio ion que por sus características peculiares presenta una afinidad excepcionalmente elevada para formar enlaces con moléculas oxigenadas, (en el caso que nos ocupa de ácido acético). Lo prueba el hecho de que el cloruro de magnesio anhidro, preparado por deshidratación del exahidrato en corriente de cloruro de hidrógeno, no se disuelve apreciablemente en el cloruro de acetilo y sí lo hace si se adiciona una porción de CH_3COOH al ClCOCH_3 . Es igualmente significativo, que la tendencia a pasar a la disolución, disminuya con peso atómico creciente, en función directa de la menor

facilidad para formar compuestos de coordinación con moléculas oxigenadas.

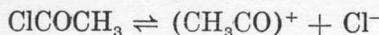
En efecto: las sales de magnesio (exceptuando el sulfato) que por reacción con cloruro de acetilo, terminan por disolverse en exceso de reactivo, separan cristales de tales disoluciones en los que cada ion magnesio está unido a seis moléculas de ácido acético, mientras que el solvato estable en las mismas condiciones para las sales de calcio, parece ser el que se forma por unión de dos moléculas de ácido por cada átomo de calcio, forma en que se separa del líquido de reacción, mientras que el sólido sin disolver, resultante de la reacción, no alcanza nunca un contenido tan elevado en ácido acético.

Las sales de estroncio y bario, en las condiciones en que se opera, si bien muestran una cierta capacidad para retener acético es muy pequeña y no llegan a alcanzar el número de coordinación que presentan frecuentemente.

2) **Comportamiento electroquímico.**—A semejanza del comportamiento del anhídrido acético, cuya constante dieléctrica relativamente baja (20,05 a 20°C) y que presenta una conductividad específica $1,94 \cdot 10^{-7}$ mhos a 25°C, que sugiere la presencia de un equilibrio del tipo:



(confirmada no solo por el hecho de su conductividad específica, sino también por el trabajo de Usanovitch y Yatsimirskii⁷¹ sobre la interacción ácido-base en el anhídrido acético), admitimos para el cloruro de acetilo, líquido cuya constante dieléctrica de 15,8 no difiera mucho de la anterior y su conductividad específica viene a ser del mismo orden⁴⁴ y la determinada por nosotros mayor ($2,25 \cdot 10^{-6}$ mhos.) un equilibrio de disociación análogo según



cuyo grado de extensión puede ser mayor debido a la unión más débil entre Cl-C que la existente entre el C-O del anhídrido acético.

Es nuestra opinión, de acuerdo con⁷² que el ion acetilo tiene que existir, probablemente en estado no solvatado en este sistema, si bien los autores rusos⁷¹ postulan sus reacciones con el ion $(Ac_3O)^+$, seguramente por analogía con el $(H_3O)^+$.

En este disolvente pues, deben considerarse como bases, todos los cloruros, y como ácidos los aceptores de iones Cl^- o donores de CH_3CO .

La elevada conductividad de las disoluciones de halogenuros covalentes ($SnCl_4$, $SbCl_5$, $FeCl_3$, $AlCl_3$) hace suponer, una primera solvatación con formación de las especies químicas $SnCl_4 \cdot 2AcCl$, $SbCl_5 \cdot AcCl$, $FeCl_3 \cdot AcCl$, $AlCl_3 \cdot AcCl$ a los que de acuerdo con SEEL podemos formular como $[SnCl_6] (OCCH_3)_2$, $[SbCl_6] (OCCH_3)$, $[FeCl_4] (OCCH_3)$, $[AlCl_4] (OCCH_3)$.

El aislamiento de las especies químicas $[SnCl_6] Mg \cdot 6CH_3COOH$, $[SnCl_6] Ca \cdot 6CH_3COOH$, $[SnCl_6] Sr \cdot 6CH_3COOH$ y $[SnCl_6 (OCCH_3)_2]_2 Ba \cdot 3Et_2O$ preparados por reacción del tetracloruro de estaño sobre los cloruros alcalinotérreos en solución o suspensión de cloruro de acetilo, (ya que si no la formación de dichos productos no tiene lugar) apoya tal suposición.

Es interesante el aislamiento de $[SnCl_6 (OCCH_3)_2]_2 Ba \cdot 3Et_2O$, hecho que en unión de la aparición de dos puntos de inflexión en las volumetrías de neutralización llevadas a cabo entre disoluciones en cloruro de acetilo de cloruro de cinc y tetracloruro de estaño, parecen confirmar la posibilidad de seguir conductimétricamente las volumetrías de neutralización, como comprobación de la doble disociación del $[SnCl_6] (OCCH_3)_2$.