

REACCIONES DE NITRATOS METALICOS CON CLORURO DE ACETILO

POR

VICTOR RIERA GONZALEZ

RESUMEN

Se han estudiado las reacciones con cloruro de acetilo de nitratos metálicos (hidratados y anhidros), produciéndose en todos los casos desprendimiento de óxidos de nitrógeno, quedando como producto sólido: a) Los correspondientes cloruros anhidros (nitratos de Li, Na, K, NH_4 , Sr, Ba, Ag, Hg, Pb). b) Los cloruros más o menos solvatados según las condiciones experimentales (nitratos de Cd, Mn, Co, Ni). c) Cloroacetatos (caso de los nitratos de Al y La, que llevan a la formación de $\text{Cl}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COOH})$ y $\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{La}$, respectivamente).

Se estudia también las reacciones de disoluciones de TiCl_4 en cloruro de acetilo con los nitratos anhidros de K, NH_4 y Pb, que llevan a la formación de $[\text{TiCl}_5]\text{K}$, $[\text{TiCl}_6](\text{NH}_4)_2$ y Cl_2Pb . En el caso de los nitratos hidratados de Mn, Co, Ni y Cd conducen a la formación de mezclas complejas.

Se propone un mecanismo de reacción de nitratos metálicos con cloruro de acetilo, siendo el ClNO_2 producto intermedio.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Reaktionen von Metall-Nitrate mit Azethylchlorid führen im jeden Fall zur Bildung und Entwicklung von Stickstoffoxyden; gleichzeitig hinterbleibt als festen Rückstand: a) wasserfreie Chloride (Nitrate von

Li, Na, K, NH_4 , Sr, Ba, Ag, Hg, Pb). b) je nach den experimentellen Bedingungen mehr oder mindern solvatisierte Chloride (Nitrats von Cd, Mn, Ni, Co). c) Chloroazethate (im Falle der Nitrats von Al und La).

Die Einwirkung von TiCl_4 -Lösungen in Azethchlorid auf die Nitrats von K, NH_4 und Pb führt zur Bildung von $[\text{TiCl}_5]\text{K}$, $[\text{TiCl}_6](\text{NH}_4)_2$ und Cl_2Pb . Mit den wasserhaltigen Nitrats von Mn, Co, Ni und Cd bilden sich komplexe Gemische

Es wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen auf Versuche gestützt die das intermediäre Auftreten von ClNO_2 erweist.

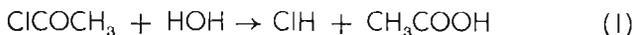
INTRODUCCION

Uno de los campos de trabajo que han contribuido con su expansión al general resurgimiento de la Química Inorgánica en el presente siglo, ha sido el de los disolventes no acuosos.

Desde las investigaciones de Franklin a principios de siglo, la "Química de los disolventes no acuosos pero análogos al agua" (según la expresión acuñada por Jander), la investigación de los procesos químicos que tienen lugar en disolventes distintos del agua, ha cobrado importancia creciente y, en la actualidad, está siendo objeto de trabajo en un número de laboratorios cada vez mayor.

En el caso concreto del cloruro de acetilo, el estudio de sus reacciones con cierto número de sales inorgánicas (1, 2, 3, 4) ha revelado que, en el caso general de una sal hidratada, se producen paralelamente dos procesos:

De un lado, el cloruro de acetilo, reacciona con el agua de cristalización de las sales hidratadas y sufre solvolisis según



Y como el ClH es muy poco soluble en cloruro de acetilo (sobre todo, a la temperatura de reflujo) se desprende como gas, mientras el ácido acético simultáneamente formado permanece en disolución.

De otra parte, tiene lugar un intercambio entre el anión de las sales y el cloro del cloruro de acetilo, de manera que según el esquema general



Se producen en transcurso de reacción suaves y realizables con sencillez y sin grandes exigencias experimentales, halogenuros metálicos anhidros o, a veces, solvatados con CH_3COOH (si la sal de partida es hidratada), por lo que los procesos que se comentan tienen importancia preparativa en muchos casos.

La situación del equilibrio (II) dependerá, en general, de las condiciones termodinámicas y experimentales de cada caso. Operando en condiciones preparativas, es decir, en presencia de gran exceso del reactivo acilante, se produce su total desplazamiento hacia la derecha con lo que las reacciones transcurren cuantitativamente.

Sin embargo, mientras la reacción (I), tiene lugar en todos los casos, el proceso (II) no puede considerarse más que como una expresión general de un proceso primario que puede sufrir modificaciones. Efectivamente, la naturaleza y el estado de solvatación del catión presente en la sal metálica influye de una manera marcada, por lo que, a veces, la reacción no se produce o conduce a productos que no son cloruros metálicos. A su vez, el anión de la sal metálica determina la estabilidad del compuesto de acetilo formado, que puede ser estable, más o menos inestable o completamente inestable, en las condiciones de trabajo. En el último caso, su descomposición en cuanto se forma, conduce a distintos productos de reacción específicos de cada reacción.

Con objeto de obtener información más amplia sobre estos puntos, se comienza un estudio de las reacciones de nitratos metálicos con cloruro de acetilo, seleccionando las sales metálicas de cationes con estructuras de gas noble, de pseudogas noble, de transición, de cationes de alta carga (trivalentes), etc., con vistas a obtener información sobre el papel desempeñado por la naturaleza del catión.

El anión NO_3^- da lugar a un compuesto de acetilo muy inestable e interesaba seguir sobre este ejemplo, el mecanismo completo de las reacciones. Se observa siempre que las disoluciones se colorean de rojo y la aparición de vapores pardos de NO_2 en cuanto los reactivos se ponen en contacto.

En lo que sigue, exponemos con detalle el resultado de nuestras investigaciones.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

A. REACCIONES CON NITRATOS ALCALINOS ANHIDROS

Naturalmente, en el caso de reacciones de cloruro de acetilo con sales anhidras, el proceso (I) no puede tener lugar y solamente el proceso (II) viene en consideración.

Con las sales alcalinas anhidras se observan transcurros de reacción que llevan a la formación del correspondiente cloruro anhidro, como procede de los siguientes resultados.

1. La reacción del nitrato de litio anhidro con cloruro de acetilo.

La adición de cloruro de acetilo a nitrato de litio anhidro, a temperatura ambiente, da lugar a abundante desprendimiento de vapores pardos, que se intensifica todavía al calentar. Conforme progresa la reacción, la suspensión se va aclarando paulatinamente hasta quedar un líquido de color amarillo pálido y un sólido blanco.

Después de filtrar, fuera del contacto de la humedad, lavar con cloroformo y éter etílico anhidros y secar en corriente de aire seco, el análisis del sólido revela que se ha formado el correspondiente cloruro anhidro (véase tabla 1 y experiencia I).

La coloración del filtrado, amarillenta, es una constante que ha de mantenerse a lo largo de todas las experiencias, y

que como consecuencia originará coloraciones débiles amarillas en los líquidos de lavado.

La ausencia de ión nitrato en el sólido y en el filtrado muestra, en el primero, que el intercambio aniónico ha sido cuantitativo y en el segundo, que el nitrato de acetilo formado es, a la temperatura de reacción, inestable, por lo que se descompone transformándose en óxidos de nitrógeno y cloro fácilmente volátiles que se desprenden en parte espontáneamente eliminándose el resto al calentar a reflujo.

TABLA 1

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	NO_3Li	ClCOCH_3	
1	3,75 g.	25 ml.	$\text{Cl}_{1,04}\text{Li}_{1,00}$

2. La reacción de nitrato de sodio anhidro con cloruro de acetilo.

La adición de cloruro de acetilo al nitrato de sodio a temperatura ambiente produce en el disolvente una débil coloración amarilla, siendo de color naranja a la media hora de comenzar el ensayo y finalmente rojo. No se observa burbujeo, pero sí un clarísimo desprendimiento de vapores pardos de óxidos de nitrógeno. Si se calienta para favorecer el desprendimiento de los vapores nitrosos, el disolvente se aclara en gran manera, lográndose finalmente una disolución amarillo-pálida y un sólido blanco.

Se filtra fuera del contacto del aire húmedo, y el producto sólido se lava en primer lugar con cloroformo y luego con éter etílico, ambos anhidros.

El filtrado no contiene ningún compuesto de nitrógeno lo que indica la inestabilidad del nitrato de acetilo, que en principio podemos suponer se forma y que todo el nitrógeno se elimina en forma de compuestos nitrogenados volátiles.

El sólido es un polvo blanco, como corresponde a un cloruro de sodio anhidro, según se deduce de su análisis (tabla 2).

TABLA 2

Exp.	Cantidades de reactivos NO_3Na	Cantidades de reactivos ClCOCH_3	Fórmula del sólido
II	2,98 g.	25 ml.	$\text{Cl}_{0.97}\text{Na}_{1.00}$

3. La reacción del nitrato de potasio anhidro con cloruro de acetilo.

Se observa una coloración amarilla al poner en contacto las sustancias reaccionantes que van intensificándose hasta un color rojo intenso. Se observa un claro desprendimiento de vapores pardos, que se favorece por calentamiento a reflujo, con lo que los vapores nitrosos disueltos en el cloruro de acetilo se desprenden y la solución aclara visiblemente. No se observa calentamiento ni burbujeo.

Se filtra la suspensión siendo el filtrado amarillo y el sólido un polvo blanco muy fino, ambos están exentos de nitratos (brucina en medio sulfúrico). El análisis cuantitativo del sólido arroja los siguientes resultados:

TABLA 3

Exp.	Cantidades de reactivos NO_3K	Cantidades de reactivos ClCOCH_3	Fórmula del sólido
III	2,28 g.	25 ml.	$\text{Cl}_{0.90}\text{K}_{1.00}$
IV	3,65 g.	25 ml.	$\text{Cl}_{0.99}\text{K}_{1.00}$

La experiencia III además de dar una relación Cl/K poco satisfactoria, deja aproximadamente un 9 por 100 de materia indeterminada. Sospechamos que esto era debido a un lavado deficiente por lo que en la Exp. IV se hicieron lavados muchos más

cuidadosos, reduciéndose el indeterminado a menos del 1 por 100 y llegando a buenos resultados para la relación Cl/K.

La reacción de nitrato potásico y el cloruro de acetilo transcurre, pues, hacia la formación de cloruro de potasio anhidro de manera cuantitativa a temperatura ambiente.

4. La reacción del nitrato amónico anhidro con el cloruro de acetilo.

Transcurre esta reacción de manera en todo análoga a las anteriores, con abundante desprendimiento de vapores pardos. Se calienta al final de la misma y se filtra; se lava con cloroformo y éter anhidros. El filtrado es amarillo y da reacción negativa a la investigación de nitratos con brucina en medio sulfúrico.

El producto sólido es granular y ligeramente amarillo. Su análisis se resume en la tabla 4.

TABLA 4

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	NO_3NH_4	ClCOCH_3	
V	2,55 g.	25 ml.	$\text{Cl}_{1,01}(\text{NH}_4)_{1,00}$

Una vez más se presenta el intercambio aniónico de manera cuantitativa.

5. Comparación de la velocidad de reacción del cloruro de acetilo con los distintos nitratos alcalinos anhidros.

El presente ensayo se realiza con objeto de estudiar cualitativamente la variación de la velocidad de reacción con el peso atómico creciente del metal alcalino.

Las experiencias VI, VII, VIII y IX muestran que con peso molecular creciente del nitrato alcalino aumenta la velocidad de reacción. Que el nitrato amónico presente la máxima reactividad frente al cloruro de acetilo, está de acuerdo con el parecido del catión amonio al rubidio (5).

La consideración de las energías de red de los correspondientes nitratos según Kapustinskii (tomadas de T. C. Waddington (6) (tabla 5) explica que sean los nitratos alcalinos más pesados, es decir, los de menor energía de red, los que reaccionen más rápidamente. Estos valores, relativamente bajos, si observamos los de los nitratos alcalino-terreos justifican la facilidad con que se produce la reacción.

TABLA 5

Sal	U Kcal/mol K pustinskii	U Kcal/mol Waddington
LiNO ₃	187	195
NaNO ₃	176	176
KNO ₃	170	159
RbNO ₃	153	155
CsNO ₃	148	145

B. REACCIONES CON NITRATOS ALCALINO-TERREOS

Las reacciones de nitratos de berilio, magnesio y calcio han sido investigadas por R. Usón y A. Vitaller (3) encontrando comportamientos análogos a los descritos para los nitratos alcalinos, aunque la utilización de sales hidratadas conduce allí a la obtención de cloruros metálicos solvatados con ácido acético, en el magnesio y calcio mientras el cloruro de berilio primeramente formado continúa reaccionando para formar finalmente acetato básico de berilio Be₄O(OOC.CH₃)₆. Por esta razón nos hemos limitado al estudio de las reacciones de (NO₃)₂Sr anhidro, (NO₃)₂Sr. 4H₂O y (NO₃)₂ Ba, encontrando que mientras el tetrahidrato del nitrato de estroncio se comporta conforme al esquema general, las sales anhidras no reaccionan o lo hacen de manera muy incompleta.

Como acabamos de ver, los nitratos alcalinos anhidros reaccionan rápida y cuantitativamente, por lo que no puede pensarse en que la presencia de agua de hidratación sea condición

indispensable para que se produzca el proceso. Aceptamos que el mayor poder de polarización de un catión desnudo doblemente cargado disminuye el carácter nucleofílico de los aniones nitratos, por lo que el estroncio hidratado reacciona y el anhidro no, de acuerdo con lo observado. Como el nitrato de bario cristaliza anhidro hemos investigado la posibilidad de aumentar su reactividad mediante la adición de reactivos orgánicos donores que puedan coordinarse con el catión Ba^{++} aumentando su tamaño efectivo. De los reactivos utilizados (ácido y anhídrido acético, acetona y éter etílico) los tres primeros se muestran muy eficaces (aunque la acetona produce reacciones secundarias con el cloruro de acetilo) y conducen a la formación de Cl_2Ba anhidro, mientras el éter etílico no muestra efecto apreciable.

Veamos a continuación los resultados obtenidos.

6. La reacción del nitrato de estroncio anhidro con el cloruro de acetilo.

Se produce un ligero color amarillo al añadir el cloruro de acetilo sobre el nitrato de estroncio anhidro. Manteniendo durante 19 horas a la temperatura de ebullición del cloruro de acetilo no se observa reacción, pues no hay desprendimiento de óxidos de nitrógeno.

Al cabo de este tiempo se filtra y se lava con cloroformo y éter anhidros.

El filtrado es amarillo y el sólido un polvo blanco. Analizado este último da los siguientes resultados.

TABLA 6

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	$(NO_3)_2Sr$	$ClCOCH_3$	
X	2,26 g.	25 ml.	$Sr_{1.00}Cl_{0.12}(NO_3)_{2.00}$

La reacción no se ha producido, sino en muy pequeña proporción.

7. La reacción del nitrato de estroncio tetrahidratado con cloruro de acetilo.

Preparado el tetrahidrato se pulveriza finamente y se coloca en el matraz de reacción con el núcleo de hierro. La adición del cloruro de acetilo lleva consigo un amarilleamiento y un ligero burbujeo, con desprendimiento de vapores pardos.

La suspensión tarda mucho en aclarar a pesar del calentamiento.

Se obtiene por filtración un polvo blanco, cuyo análisis (tabla 7) señala el cloruro de estroncio anhidro.

TABLA 7

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	$(\text{NO}_3)_2\text{Sr}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ClCOCH_3	
XI	3,33 g.	25 ml.	$\text{Cl}_{1,99}\text{Sr}_{1,00}$

8. La reacción del nitrato de bario anhidro con el cloruro de acetilo.

La puesta en contacto del nitrato de bario anhidro con el cloruro de acetilo no lleva consigo ningún cambio visible en las sustancias reaccionantes. Aún calentando a reflujo, a la temperatura de ebullición del cloruro de acetilo, no se observa desprendimiento de vapores pardos, ni coloración amarilla en el reactivo.

Después de 19 horas de reacción (10 de las cuales fueron con calentamiento) se filtra y se lava con cloroformo y éter etílico anhidros, todo ello fuera del contacto del aire húmedo.

El filtrado es ligeramente amarillo. El sólido es perfectamente blanco y su análisis se resume en la tabla 8.

TABLA 8

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	$(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$	ClCOCH_3	
XII	2,86 g.	25 ml.	$\text{Ba}_{1,00}\text{Cl}_{0,37}(\text{NO}_3)_{1,70}$

La cantidad de nitrato sustituida por cloruro es muy pequeña, es decir, la reacción tiene lugar muy lentamente y de manera incompleta.

Con objeto de acelerar la reacción, se planean varias experiencias con nitrato de bario anhidro y cloruro de acetilo en presencia de disolventes con pares de electrones libres.

9. La reacción del nitrato de bario anhidro con cloruro de acetilo en presencia de ácido acético.

La adición de ácido acético a la mezcla de nitrato de bario y cloruro de acetilo produce inmediatamente un color amarillo en el disolvente que se va intensificando hasta un color rojo. Al calentar hay abundante desprendimiento de vapores pardos, aclarando el color hasta quedar ligeramente amarillo.

Se filtra y se lava con cloroformo y éter anhidros. El filtrado es ligeramente amarillo y da reacción negativa a la investigación de nitratos. El sólido es un polvo blanco que una vez llevado a constancia de peso, se analiza, dando los resultados que se resumen en la tabla 9.

TABLA 9

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	$(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$	ClCOCH_3 CH_3COOH	
XIII	1,97 g.	25 ml. 5 ml.	$\text{Cl}_{2.09}\text{Ba}_{1.00}$

Del análisis del producto sólido se deduce que la reacción se ha producido cuantitativamente, ya que el producto final es cloruro de bario anhidro.

La cantidad de ácido acético añadido es de 5 ml. (ácido acético glacial) que equivale a 0,0861 moles. Estos mismos moles, 0,0861, pero de éter etílico, acetona y anhídrido acético, serán añadidos en las experiencias XIV, XV y XVI respectivamente.

10. La reacción del nitrato de bario anhidro con el cloruro de acetilo en presencia de éter etílico.

Puestos en contacto el nitrato de bario, cloruro de acetilo y éter etílico no se observa cambio alguno que indique se produce la reacción. Transcurridas las dos primeras horas con agitación magnética a temperatura ambiente, se pasa a calentar a refluxo (8 horas) sin que se observen signos de reacción tales como amarilleamiento o desprendimiento de vapores pardos.

Se filtra fuera del contacto del aire húmedo, siendo el filtrado amarillo y el sólido blanco.

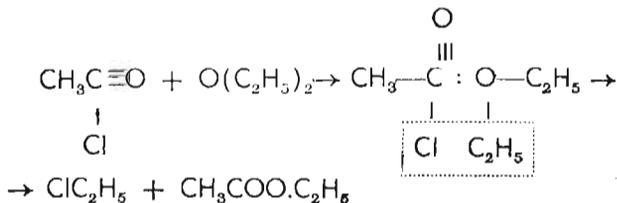
Una vez seco el sólido se procede a su análisis, dando los siguientes resultados:

TABLA 10

Exp.	Cantidades de reactivos			Fórmula del sólido
	$(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$	ClCOCH_3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	
XIV	2,96 g.	25 ml.	3,6 ml.	$\text{Ba}_{1.00}\text{Cl}_{0.17}(\text{NO}_3)_{1.81}$

Coincidiendo con la impresión obtenida al observar la marcha de la reacción, el análisis del sólido revela que la mayor parte del nitrato de bario anhidro ha quedado sin reaccionar, a pesar de la adición de una sustancia donora de electrones.

Una revisión bibliográfica (7,8) nos ha permitido establecer que el $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ reacciona con ClCOCH_3 a través de la formación previa de un compuesto de adición, por lo que se hace imposible la formación de enlaces coordinados con el Ba^{++} . Esto explica la ineficacia del éter para acelerar la reacción que estudiamos. La reacción con éter conduce a la formación de derivados halogenados y ésteres a través de procesos como



11. La reacción del nitrato de bario anhidro con cloruro de acetilo en presencia de acetona.

Al añadir la acetona a la mezcla del nitrato de bario anhidro y el cloruro de acetilo no se observa coloración alguna. Después de 2 1/2 horas de agitación magnética y una noche de reposo, el color es rojo. Al agitar de nuevo la suspensión toma en conjunto color rosado. Pasadas 9 1/2 horas de agitación, siendo el color chocolate, se pasa a calentar a reflujo, no observándose desprendimiento de vapores pardos ni cambia el color a pesar del mucho tiempo (19 horas) que se tiene a la temperatura de ebullición del cloruro de acetilo.

Se filtra y se lava como de costumbre.

El filtrado tiene un color rojo oscuro y al hidrolizar se separan dos fases: una solución rojiza que flota, que da reacción positiva de cloruros y negativa de nitratos, y unas gotas aceitosas de color oscuro. El olor del filtrado es el propio de un producto orgánico.

Mezclados en un tubo de ensayo, pequeñas cantidades de cloruro de acetilo y acetona, al cabo de varios días y después de hervir, se separan unas gotas aceitosas análogas a las que se producen al hidrolizar el filtrado.

El sólido tiene color pardo que aclara ligeramente al llevarle a peso constante en desecador de cal sodada. Su análisis se resume en la tabla 11.

TABLA 11

Exp.	Cantidades de reactivos			Fórmula del sólido
	$(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$	ClCOCH_3	CH_3COCH_3	
XV	3,15 g.	25 ml.	6,3 ml.	$\text{Ba}_{1,00}\text{Cl}_{2,03}$

El sólido al disolverle en agua produce una disolución amarilla y olor a producto orgánico. La bibliografía consultada (9) revela que es posible se produzcan reacciones secundarias entre el nitrato de acetilo o sus productos de descomposición con la

acetona, sin desprendimiento de los vapores pardos característicos, pero no se impide la formación del complejo entre Ba^{++} y CH_3COCH_3 , como se deduce del resultado de la reacción.

12. La reacción del nitrato de bario anhidro con cloruro de acetilo en presencia de anhídrido acético.

Se adiciona el anhídrido acético y no se observa instantáneamente ningún cambio. Al agitar se produce una espuma con grandes burbujas.

Transcurrida una hora la suspensión tiene un ligero color amarillo; en este punto se calienta observándose una ligera intensificación del color. Después de una noche en reposo llegan a desprenderse vapores pardos y la suspensión sigue amarilla; así prosigue durante horas, hasta que finalmente aclara. Se filtra y se lava como de costumbre.

El análisis del sólido blanco retenido en la filtración (tabla 12) señala la transformación en cloruro de bario anhidro.

TABLA 12

Exp.	Cantidades de reactivos			Fórmula del sólido
	$(NO_3)_2Ba$	$ClCOCH_3$	$(CH_3CO)_2O$	
XVI	3,15 g.	25 ml.	8 ml.	$Cl_{1.91}Ba_{1.00}$

Por orden de eficacia los reactivos empleados actúan de modo que



13. El comportamiento de los nitratos de los metales alcalinotérreos.

Los ensayos anteriores aportan datos acerca de este comportamiento especial de los nitratos alcalinotérreos frente al cloruro de acetilo.

La reacción de un nitrato metálico con cloruro de acetilo es, en general, rápida, ya que



la descomposición del nitrato de acetilo formado para dar productos gaseosos, lleva consigo un rápido desplazamiento de la reacción a la derecha.

Sin embargo los nitratos anhidros de calcio, estroncio y bario no reaccionan con cloruro de acetilo; la reacción de nitrato de calcio anhidro fue estudiada cualitativamente por A. Vitaller (3), llegando a la conclusión de que el $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$ anhidro no reacciona en cloruro de acetilo mientras lo hacen tanto el nitrato hidratado como el $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}\cdot\text{CH}_3\text{COOH}$.

A. Vitaller señala como causa aparente de este comportamiento las grandes energías de red de estos compuestos anhidros, con los valores para los nitratos de calcio, estroncio y bario de 494 Kcal/mol, 463 Kcal/mol y 442 Kcal/mol respectivamente. Los valores de las energías de red para los hidratos $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NO}_3)_2\text{Sr}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, son, respectivamente 378 Kcal/mol y 381 Kcal/mol. Las diferencias son efectivamente considerables y pudieran dar cuenta de la dificultad de ataque de los nitratos anhidros.

Sin embargo, la adición de compuestos donores (exp. XIII a XVI) es capaz de provocar el ataque del nitrato de bario anhidro con cloruro de acetilo.

Nosotros hemos podido establecer que el nitrato de calcio anhidro parece no reaccionar al principio, pero que la reacción comienza después de un periodo de inducción más o menos largo (según el grado de desecación de las muestras de partida) y termina por reaccionar totalmente (ausencia de nitrato en el sólido resultante).

El período de inducción es siempre bastante prolongado. Creemos que debe buscarse la explicación de este fenómeno en el hecho de que una reacción de superficie dará lugar a la formación de anhídrido acético (véase mecanismo de reacción), capaz de solvatar a los iones Ca^{2+} . Conforme va aumentando la concentración de $\text{O}(\text{OCCH}_3)_2$ la reacción se va acelerando y dando lugar a nuevas cantidades de anhídrido acético hasta que, finalmente, se obtiene una conversión total del nitrato de partida.

A la luz de esta explicación, el que algunos nitratos divalentes anhidros reaccionen y otros no, puede interpretarse como una diferencia de grado y no de clase. Así, aquellos en los que la reacción heterogénea en la superficie del sólido progresa rápidamente y da lugar a suficiente anhídrido acético, reaccionan cuantitativamente en tiempos que quedan dentro de los períodos de observación normalmente empleados. Si la reacción superficial es lenta, el anhídrido acético formado dentro del correspondiente período de observación es insuficiente para acelerar la reacción y ésta aparentemente no se produce. Sin embargo, como demuestran las experiencias XIII a XVI, aumentando la concentración en anhídrido acético (o cualquier otro reactivo capaz de una acción análoga), añadiéndolo desde el principio, se logra aumentar la velocidad de reacción y los procesos transcurren cuantitativamente en tiempos suficientemente cortos para permitir la observación.

C. REACCIONES DE NITRATOS METÁLICOS DE LOS SUBGRUPOS b DEL SISTEMA DE PERIODOS

Se ha estudiado el comportamiento de las sales de Ag (I), Zn, Cd, Hg (I) y (II) y de Pb (II), cuyas reacciones conducen uniformemente a la formación de cloruros metálicos anhidros. En el caso del Cd, se han podido confirmar las diferencias de reactividad entre sales anhidras e hidratadas de un mismo catión, discutidas ya en el caso de los alcalino-térreos pesados.

Es extraordinaria la reactividad del $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que reacciona en pocos segundos, con desprendimiento de tan gran cantidad de calor que la disolución llega a hervir. Se atribuye este fenómeno a la solubilidad de los productos de reacción, lo que lleva a su continua eliminación de la superficie del nitrato de cinc, conforme se va produciendo.

Tanto si se parte del nitrato de mercurio (I) como de mercurio (II), el resultado final es la formación de cloruro mercuríco, es decir, en el caso del $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ al proceso general

de intercambio se acopla un proceso redox, que debe atribuirse a la presencia de cloro entre los productos de reacción (véase mecanismo de reacción).

Discutimos a continuación los resultados obtenidos.

14. La reacción del nitrato de plata con cloruro de acetilo.

La adición del cloruro de acetilo produce un inmediato oscurecimiento del nitrato de plata que comienza a burbujear rápidamente y desprende abundantes vapores pardos; simultáneamente se observa una tonalidad térmica positiva considerable.

El filtrado no contiene ión plata (I), luego el cloruro de plata no es soluble en cloruro de acetilo.

El análisis del sólido (tabla 13) muestra que la sustitución de nitrato por cloruro ha sido total.

TABLA 13

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	NO_3Ag	ClCOCH_3	
XVII	2,99 g.	25 ml.	$\text{Cl}_{1,00}\text{Ag}_{1,00}$

15. La reacción del nitrato de cinc exahidratado con cloruro de acetilo.

Reacción extraordinariamente violenta, con gran desprendimiento de calor y de vapores pardos.

A diferencia de lo que sucede en los casos reseñados hasta ahora, los productos de reacción son completamente solubles en cloruro de acetilo y esto acelera el proceso que se realiza en pocos segundos, dando lugar a un efecto térmico que hace hervir la solución.

Los intentos encaminados a obtener una fase sólida a partir del líquido producto de reacción son negativos. Sin embargo este hecho es totalmente lógico si se tiene en cuenta que, según A. W. Davidson y W. Chappel (10) disoluciones concentradas de cloruro de cinc en ácido acético glacial se hacen tan viscosas, que por enfriamiento no se separa fase sólida alguna, y en algunos

casos, tales soluciones, al enfriar a la temperatura del aire líquido, solidifican formando vidrios. La explicación está en la formación de complejos $\text{Cl}_2\text{Zn}-\text{CH}_3\text{COOH}$, como se pone de manifiesto por el pequeño descenso del punto de congelación del ácido acético que contiene cloruro de cinc y por la gran acidez de las soluciones (10). Puede llegarse además, según G. Reddelien (11), a la formación de disoluciones sobresaturadas con facilidad, que poseen gran viscosidad. Por destilación queda un residuo siruposo, a partir del cual pueden prepararse dos compuestos de adición con éter etílico de fórmulas:



Con estos datos puede comprenderse el curso de la reacción; se produce una sustitución del ión nitrato por el cloruro, y teniendo en cuenta la solubilidad del cloruro de cinc formado en la mezcla cloruro de acetilo y ácido acético, se produce la disolución, de la que no es posible separar fase sólida alguna.

16. La reacción del nitrato de cadmio tetrahidratado con cloruro de acetilo.

La reacción se produce suavemente en un principio pero va intensificándose hasta producir un intenso burbujeo y fuerte desprendimiento gaseoso, con tonalidad térmica positiva; la agitación produce una intensificación del desprendimiento de vapores pardos. En la parte final de la reacción se calienta, lográndose un aclaramiento de la suspensión, con lo que se da por terminado el tratamiento.

El análisis cualitativo del filtrado señala la insolubilidad del cloruro de cadmio en la mezcla de cloruro de acetilo y ácido anhídrido acético, que es el líquido final de la reacción.

El análisis del sólido blanco obtenido, se recoge en la tabla 14.

TABLA 14

Exp.	Cantidades de reactivos $(\text{NO}_3)_2\text{Cd} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ClCOCH_3		Fórmula del sólido
XX	2,87 g.	25 ml.	$\text{Cl}_{2,07}\text{Cd}_{1,00}$

17. **La reacción del nitrato de cadmio anhidro con cloruro de acetilo.**

La reacción se produce más suavemente que con el hidrato del nitrato de cadmio, ya que no se observa sino un amarilleamiento de la mezcla de reacción al mantenerla con agitación y sin calefacción, en el momento de comunicarle calor se observa el desprendimiento de vapores pero siempre moderadamente.

La experiencia XXI, se da por finalizada cuando no se observa más desprendimiento gaseoso y la suspensión es blanca. Sin embargo, el análisis (tabla 15) revela que la sustitución de aniones, nitrato por cloruro, no ha sido cuantitativa, por lo que se realiza la experiencia XXII, de mayor duración (45 horas). En este caso se logra la total sustitución del ión nitrato por el ión cloruro.

TABLA 15

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	$(\text{NO}_3)_2\text{Cd}$	ClCOCH_3	
XXI	2,00 g.	25 ml.	$\text{Cl}_{1,88}\text{Cd}_{1,00}(\text{NO}_3)_{0,13}$
XXII	3,16 g.	25 ml.	$\text{Cl}_{2,12}\text{Cd}_{1,00}$

18. **La reacción del nitrato de mercurio (I) dihidratado con cloruro de acetilo.**

La adición del cloruro de acetilo da lugar a un inmediato amarilleamiento, fuerte burbujeo, que lleva consigo el desprendimiento de abundantes vapores de NO_2 y Cl_2 , y asimismo gran desprendimiento de calor. En pocos minutos cesa el desprendimiento gaseoso, quedando una mezcla color rojo intenso. Se calienta ligeramente para eliminar los óxidos de nitrógeno disueltos, hasta lograr finalmente un sólido blanco y un líquido ligeramente amarillo.

El análisis del sólido obtenido (tabla 16), confirma el análisis cualitativo, ya que corresponde a un cloruro mercúrico. Es decir, se ha producido además de la sustitución cuantitativa del

nitrate por el cloruro, una oxidación del Hg_2^{2+} a Hg^{2+} . El agente oxidante sería naturalmente el cloro molecular que se desprende en la reacción (véase mecanismo de reacción).

El resultado del análisis cualitativo del filtrado demuestra la solubilidad del cloruro de mercurio (II) en cloruro de acetilo con algo de ácido acético.

TABLA 16

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	$(\text{NO}_3)_2\text{Hg}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ClCOCH_3	
XXIII	2,48 g.	25 ml.	$\text{Cl}_{1.90}\text{Hg}_{1.00}$
XXIV	3,25 g.	25 ml.	$\text{Cl}_{1.91}\text{Hg}_{1.00}$

19. La reacción del nitrato de mercurio (II) hemihidratado con cloruro de acetilo.

La reacción se desarrolla análogamente a la de la sal mercuriosa con fuerte desprendimiento gaseoso y de calor, obteniéndose un sólido blanco, cuyo análisis (tabla 17) indica la composición Cl_2Hg .

El filtrado contiene, como en la experiencia anterior ión mercúrico en disolución.

TABLA 17

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	$(\text{NO}_2)_2\text{Hg} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	ClCOCH_3	
XXV	3,04 g.	25 ml.	$\text{Cl}_{1.97}\text{Hg}_{1.00}$

20. La reacción del nitrato de plomo anhidro con cloruro de acetilo.

La reacción se produce con rapidez; presenta como en los demás casos burbujeo, desprendimiento de vapores pardos de cloro y dióxido de nitrógeno y calentamiento. La calefacción exterior consigue la expulsión de los vapores disueltos en el cloruro de

acetilo que aclara, quedando un sólido blanco y un líquido que sobrenada ligeramente amarillo.

El análisis del sólido resumido en la tabla 18 señala el cloruro de plomo (II) anhidro como producto de la reacción. Se presenta pues otro caso de intercambio aniónico cuantitativo a partir de un nitrato metálico anhidro.

TABLA 18

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	$(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$	ClCOCH_3	
XXVI	3,44 g.	25 ml.	$\text{Cl}_{1,91}\text{Pb}_{1,00}$

D. REACCIONES DE NITRATOS METALICOS DE CATIONES DE TRANSICION

Se han estudiado las reacciones de los nitratos hidratados de manganeso (II), cobalto (II) y níquel (II) que conducen, en todos los casos, a la formación de los correspondientes cloruros, ligeramente solvatados con ácido o anhídrido acético. Los tres productos son algo solubles en el medio de reacción por lo que los procesos transcurren vivamente, aunque sin llegar a la violencia de la reacción con el nitrato de cinc que da lugar a productos totalmente solubles.

Resumimos a continuación los resultados obtenidos.

21. La reacción del nitrato de manganeso exahidratado con cloruro de acetilo.

La mezcla reaccionante, una vez en contacto, no muestra ninguna reacción, a no ser un ligero amarilleamiento, en los primeros segundos. Pero poco a poco comienza un burbujeo que llega a ser fortísimo, con gran desprendimiento gaseoso y de calor, así como ennegrecimiento total, que se prolonga varios minutos.

Al calentar se intensifica el desprendimiento gaseoso y la suspensión aclara hasta ponerse crema o rosa.

El sólido obtenido, color crema, muestra ser cloruro de manganeso con alguna cantidad de ácido o anhídrido acético (tabla 19).

TABLA 19

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	$(\text{NO}_3)_2\text{Mn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ClCOCH_3	
XXVII	4,24 g.	25 ml.	$\text{Cl}_{2,03}\text{Mn}_{1,00} \cdot 0,25\text{AcA}$

22. La reacción del nitrato de cobalto (II) exahidratado con cloruro de acetilo.

La adición del cloruro de acetilo sobre el nitrato de cobalto exahidratado pulverizado, de color rosa, lleva a un suave burbujeo y amarilleamiento, que pronto se intensifica, tanto el burbujeo como la coloración, produciéndose abundantes vapores pardos de óxidos de nitrógeno y cloro; además se presenta desprendimiento de calor.

Se calienta para conseguir la expulsión de todos los gases, quedando finalmente un sólido azul y un líquido que sobrenada verde. El verde procede de la mezcla de los colores azul y amarillo, el primero procedente de la solubilidad del cloruro de cobalto en el líquido y el segundo como color final característico de todas las reacciones de este tipo.

El sólido azul obtenido, se colorea rápidamente de rosa al aire húmedo es decir parece estar de acuerdo con el comportamiento general de los compuestos de Co (II) sólidos que son usualmente rosas cuando están altamente solvatados y azules cuando lo están deficientemente (12). El análisis del mismo, tabla 20, confirma que el compuesto no puede estar sino muy ligeramente solvatado ya que el margen que resta para el ácido acético es del 6,53 por 100.

TABLA 20

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	$(\text{NO}_3)_2\text{Co}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ClCOCH_3	
XXVIII	4,78 g.	25 ml.	$\text{Cl}_{2,01}\text{Co}_{1,00}\text{O}_{1,14}\text{AcH}$

23. La reacción del nitrato de níquel exahidratado con cloruro de acetilo.

La reacción es rápida; el burbujeo y el desprendimiento de calor se intensifica a los pocos segundos de la adición del cloruro de acetilo, llegando a ser muy fuerte. Todo el refrigerante de reflujo y el tubo de cierre de cloruro de calcio, están completamente teñidos de pardo por los gases del mismo color que se desprenden. La calefacción de la mezcla, una vez se ha moderado la reacción, lleva el desprendimiento de más gases pardos, y a un aclaramiento de la suspensión obteniéndose finalmente un sólido crema y un líquido sobrenadante amarillo.

El líquido contiene catión níquel (II), luego el cloruro de níquel producido es soluble en cloruro de acetilo, que contiene alguna cantidad de ácido acético, producto de la hidrólisis del cloruro de acetilo con el agua de hidratación del nitrato empleado.

El sólido crema al disolverse da solución verde y su análisis (tabla 21) revela un cloruro de níquel (II) ligeramente solvatado ya con ácido acético ya con anhídrido acético.

TABLA 21

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	$(\text{NO}_3)_2\text{Ni}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ClCOCH_3	
XXIX	3,07 g.	25 ml.	$\text{Ni}_{1,00}\text{Cl}_{2,06}\cdot 0,46\text{CH}_3\text{COOC}$
XXX	3,97 g.	25 ml.	$\text{Ni}_{1,00}\text{Cl}_{2,03}\cdot 0,24\text{CH}_3\text{COOH}$

La experiencia XXX resume el análisis realizado en el sólido después de mantenerle largo tiempo en desecador sobre cal sodada (16 meses).

De la comparación de ambos análisis (experiencias XXIX y XXX) se deduce que el solvato formado inicialmente va perdiendo ácido acético pero lentamente.

E. REACCIONES DE NITRATOS DE CATIONES TRIVALENTES

Los nitratos de aluminio, lantano, galio, bismuto y hierro (III) reaccionan según modos aparentemente diferentes. Las reacciones con las sales de aluminio y lantano, transcurren llevando a la formación de productos de reacción solo parcialmente solubles y dejan, por lo tanto, un residuo sólido; por el contrario con galio, bismuto y hierro (III) se produce la disolución total. Ni concentrando estas disoluciones, ni por adición de líquidos orgánicos (C_6H_6 , $C_6H_4(CH_3)_2$, $CHCl_3$, Cl_4C , $O(C_2H_5)_2$) anhidros se logra la cristalización siquiera parcial de las soluciones. Por esta razón, aunque los análisis cualitativos realizados muestran la completa desaparición del nitrato, no es posible precisar la naturaleza de los compuestos metálicos formados. Por el contrario, la solubilidad sólo parcial de los compuestos de aluminio y lantano permite su aislamiento y estudio.

Revisamos a continuación los resultados obtenidos.

24. La reacción del nitrato de aluminio hidratado con cloruro de acetilo.

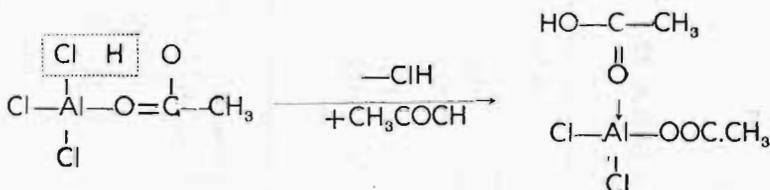
Cuando se ponen en contacto $(NO_3)_3Al \cdot 9H_2O$ y cloruro de acetilo se produce inmediatamente una reacción, visible por un desprendimiento gaseoso y el color amarillo que toma el líquido. Este color se va intensificando, y si se calienta, se produce un desprendimiento de vapores pardo-rojizos a la vez que el sólido se va disolviendo, hasta hacerlo totalmente. Queda una disolución amarilla de la que, por enfriamiento se deposita un sólido blanco que se filtra fuera del contacto del aire y en el que la relación cloro: aluminio depende de las condiciones en que se realiza el ensayo, como se deduce de los datos de la siguiente tabla 22.

Todos los productos obtenidos contienen, además de cloro y aluminio, acetato y ácido acético libre, como se deduce de los análisis efectuados (véase experiencia XXXI y XXXII).

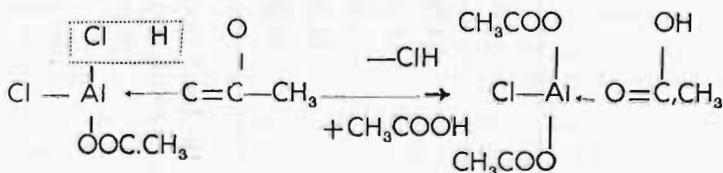
Se aprecia que en un tiempo de reacción corto (exp. XXXV) la relación cloro: aluminio tiene un valor relativamente elevado (2:1), mientras que la prolongación del tratamiento (experiencias XXXI, XXXII y XXXIII) lo rebaja considerablemente (1:1), sin que una duración muy superior (exp. XXXIV) modifique el valor obtenido.

Pensamos que los hechos observados pueden interpretarse bien, del modo siguiente:

La reacción original lleva a la formación de cloruro de aluminio, solvatado con ácido acético.



que se transforma fácilmente en dicloro-monoacetato de aluminio por pérdida de cloruro de hidrógeno. Este producto se solvata de nuevo con otra molécula de ácido acético (presente en el medio de reacción como consecuencia de la descomposición del agua de hidratación del nitrato de aluminio por el cloruro de acetilo) y el proceso vuelve a repetirse.



En las condiciones mencionadas, no llega a producirse la eliminación del tercer átomo de cloro, con formación de acetato de aluminio.

TABLA 22

Exp.	%Cl.	° ₁₀ Al	Cl: Al.	T°	Condiciones de trabajo	
						Tiempo de reacción
XXXI	14,58	12,60	0,87:1	Ambiente		16 horas
XXXII	15,07	12,39	0,92:1	Reflujo		34 horas
XXXIII	15,18	12,75	0,81:1	Amb. y refl.		8 horas
XXXIV	14,92	12,91	0,88:1	Amb. y refl.		106 horas
XXXV	34,05	11,80	2,14:1	Reflujo		0,5 horas

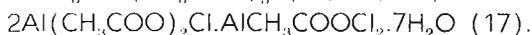
De las 8 horas las seis primeras a temperatura ambiente y las dos restantes a reflujo en la exp. XXXIII y 106 y 12, respectivamente en la XXXIV.

Este hecho no tiene explicación sobre el mecanismo propuesto. Es posible que se superponga un equilibrio entre un cloroacetato de aluminio y el cloruro de acetilo, presente siempre en exceso,

$$\text{Cl}_x (\text{CH}_3\text{COO})_{3-x} \text{Al} + \text{C} \cdot \text{COCH}_3 \rightleftharpoons \text{Cl}_{x+1} (\text{CH}_3\text{COO})_{2-x} \text{Al} + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$$

que determina la sustitución finalmente alcanzable.

Una revisión bibliográfica nos ha permitido comprobar que se han descrito los siguientes compuestos:



No hemos encontrado citado el compuesto $\text{ClAc}_2\text{Al} \cdot \text{AcH}$ por lo que creemos haberle preparado por primera vez.

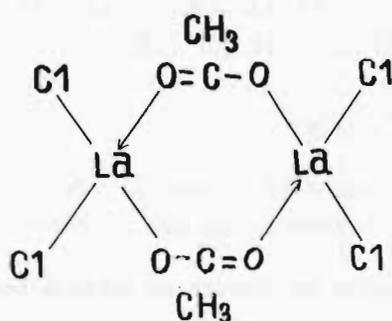
25. La reacción del nitrato de lantano hexahidratado con cloruro de acetilo.

La puesta en contacto de las sustancias reaccionantes se traduce inmediatamente en un color amarillo del cloruro de acetilo, que se intensifica poco a poco, siendo a los cinco minutos totalmente rojo; hay un suave burbujeo y parece que el sólido se disuelve totalmente. A los 15 minutos prosigue el desprendimiento de vapores pardos algo más intenso y parece como si se formase un precipitado blanco, que forma una costra en el fondo del matraz de reacción. Esta costra engloba burbujas que se van rompiendo poco a poco. El desprendimiento de calor es suave.

A los 25 minutos el desprendimiento gaseoso es intensísimo y la tonalidad térmica más acusada aún. La superficie líquida tiene un aspecto jabonoso con abundante espuma. Estas características van cambiando poco a poco hacia una suspensión, con líquido amarillo y sólido blanco; la calefacción de la misma, consigue el aclaramiento total.

La tabla 23 resume los análisis de los sólidos obtenidos en las experiencias XXXVI y XXXVII.

De nuevo se presenta un caso de formación de cloroacetatos, en analogía con el aluminio, cuya fórmula bruta se acerca al dicloro-acetato de lantano, con solvatación prácticamente nula, a diferencia del aluminio. Parece difícil exista como tal compuesto monómero el dicloro acetato de lantano, ya que el lantano presentaría un hueco electrónico, por lo que puede suponerse sea un dímero de estructura.



o bien otro polímero, más o menos complejo con puentes acetato.

La reacción que describe la experiencia XXXVIII se realiza durante largo tiempo (90 horas), lo que indica que la sustitución del nitrato por cloruro ha sido cuantitativa, pero la de cloruro por acetato no va más allá que la alcanzada al formar el dicloroacetato de lantano antes mencionado.

La misma explicación dada en el caso del aluminio puede seguir siendo válida: la situación del equilibrio es aquí distinta e incluso un tratamiento prolongado (90 horas) lleva solamente a la sustitución de un cloro por un grupo acetato.

La bibliografía consultada no describe cloro-acetatos de lantano.

TABLA 23

Exp.	%Cl.	°C ₁ L ₁	Cl ₁ :L ₁	Condiciones de trabajo	
				T ^o	Tiempo de reacción
XXXVI	21,54	42,76	1,96:1	Amb. y refl. (1)	8 horas
XXXVII	29,52	49,68	2,33:1	Amb. y refl. (2)	90 horas

(1) 5 horas ambiente y 3 reflujo.

(2) 70 ambiente y 20 reflujo.

26. La reacción del nitrato de galio octohidratado con cloruro de acetilo.

Se produce la reacción con violencia, en todo análoga a la del nitrato de cinc.

El coruro de galio (III) que pudiera producirse es soluble en la mezcla de cloruro de acetilo y el ácido y anhídrido acéticos. Greenwood y Wade (21) estudiaron el sistema binario cloruro de galio-cloruro de acetilo, estableciendo la formación de un solvato $\text{Cl}_3\text{Ga}\cdot\text{CH}_3\text{COCl}$ por medidas de puntos de fusión.

27. La reacción del nitrato de bismuto pentahidratado con cloruro de acetilo.

Reacción en todo análoga a la anterior. Los intentos para obtener una fase sólida son infructuosos.

El tricloruro de bismuto es soluble en cloruro de acetilo, con el que forma los solvatos $\text{Cl}_3\text{Bi}\cdot(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ y $2\text{Cl}_3\text{Bi}\cdot(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ que se obtienen al tratar con cloruro de acetilo BiOCl y Bi_2O_3 respectivamente (22). Es también soluble en anhídrido acético, y las soluciones formadas siguen las leyes de Farady (23).

28. La reacción del nitrato férrico hidratado con cloruro de acetilo.

Reacción violenta, con gran desprendimiento gaseoso y acusada tonalidad térmica positiva. El sólido se disuelve en su totalidad, produciéndose una solución rojo-intenso que aclara ligeramente por calefacción exterior.

De esta solución no se logra separar sólido alguno.

El desprendimiento de vapores pardos supone que el nitrato es atacado pudiendo formarse el correspondiente cloruro. Según (22) el Fe_2O_3 se disuelven en ClCOCH_3 formando el solvato $\text{FeCl}_3\cdot 3(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, en forma de un líquido viscoso pardo-rojo. Es también soluble en ácido acético (24) formando cloroacetatos complejos, como el $\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\cdot\text{Cl}_3\text{CH}_3\text{COOH}$.

La reacción pudiera interpretarse que transcurre análogamente a la de nitrato de cinc exahidratado, con formación del Cl_3Fe soluble en el líquido de reacción, mezcla de anhídrido y ácido acético con cloruro de acetilo.

F. DESOLVATACION DE LOS CLORUROS SOLVATADOS OBTENIDOS EN LAS REACCIONES DE NITRATOS METALICOS CON CLORURO DE ACETILO

Como hemos visto, mientras que los cloruros de los metales alcalinos, Sr, Ba, Ag, Hg y Pb no se solvatan o lo hacen muy ligeramente, el resto de los nitratos no trivalentes estudiados conducen a la obtención de cloruros metálicos solvatados con cantidades variables de ácido acético o anhídrido acético. Mientras que no suele ser posible obtener a partir de cloruros hidratados y por calentamiento, las sales anhidras respectivas, parece más prometedor el intento de desolvatar térmicamente los productos obtenidos pues el mayor volumen molecular del ácido acético permite esperar una menor solvolisis.

De acuerdo con ello, se han realizado las experiencias de desolvatación (exp. XLI a XLV) de cloruros metálicos solvatados obtenidos por nosotros o por otros autores (3), trabajando en corriente de aire seco o de CO₂ seco (fig. 6). Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 24, donde se puede apreciar que es posible encontrar condiciones de tratamiento que conducen finalmente a productos exentos de ácido acético. Los sólidos dan disoluciones acuosas completamente transparentes y se disuelven en su totalidad, lo que demuestra que están exentos de sal básica.

G. MECANISMO DE LAS REACCIONES

El mecanismo general de las reacciones de sales metálicas en cloruro de acetilo ha sido aclarado anteriormente merced a las aportaciones de R. Usón, E. González y A. Vitaller (2,3) que establecieron que el ataque al agua de hidratación puede representarse por un proceso S_N2 de adición del agua al reactivo acilante.

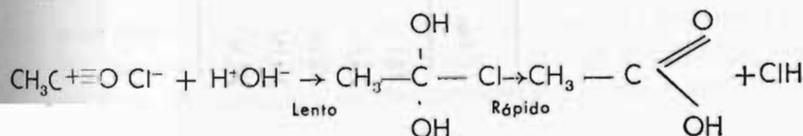


TABLA 24

Exp.	Producto inicial	Condiciones de trabajo		Relación atómica		Atmósfera
		T ^a	Tiempo	Me: Cl:	AcH	
XLI	Cl ₂ Mg.4,04CH ₃ COOH	200°	3 horas	1:2	—	Aire seco
XLII	Cl ₂ Ca.1,07CH ₃ COOH	210°	1½ horas	1:1,99:	—	CO ₂ seco
XLIII	Cl ₂ Co.0,125CH ₃ COOH	180°	2 horas	1:1,99:	—	Aire seco
XLIV	Cl ₂ Ni:0,30CH ₃ COOH	180°	2 horas	1:2,01:	—	Aire seco
XLV	Cl ₂ Cd.0,64CH ₃ COOH	230°	2 horas	1:1,99:	—	CO ₂ seco

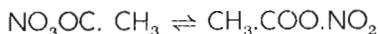
mientras que en el caso del ataque a los aniones de las sales debe pensarse en una reacción de sustitución



equilibrio que nosotros desplazamos cuantitativamente a la derecha, trabajando siempre en condiciones preparativas, es decir con exceso del reactivo acilante.

Operando con nitratos metálicos, el equilibrio anterior conduciría, pues, a la formación de nitrato de acetilo. Como lo que nosotros observamos, en todos los casos es la aparición inmediata de vapores rojos de NO_2 , es evidente que el NO_3OCCH_3 , producto primario de la reacción, no es estable y se descompone apareciendo NO_2 como uno de los productos. Naturalmente, nos hemos convencido de que NO_2 es un auténtico producto de reacción, y que no procede, por ejemplo, de la oxidación de NO con oxígeno del aire. Efectivamente, aunque se excluya por completo el aire y se opere en atmósfera de CO_2 (exps. XLVI, XLVII, XLVIII y XLIX) se llega al mismo resultado.

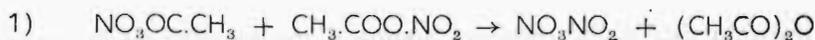
Se pueden imaginar diferentes transcurros de descomposición que lleven a este final. Todos requieren como paso previo la isomerización del nitrato de acetilo.



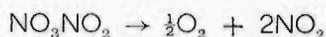
para formar acetato de nitrilo. Del hecho de que mezclas de NO_3H y $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ se utilicen frecuentemente como reactivo de nitración en Química Orgánica y que nunca haya sido observada una acción acilante se deduce un apoyo para este punto de vista. Efectivamente, la mezcla citada debe de comportarse como un nitrato de acetilo.



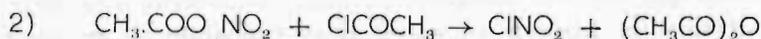
y el efecto producido no es imaginable en un compuesto de acetilo, siendo de esperar en uno que contenga el ión NO_2^+ . Admitido esto, el transcurso de descomposición pudiera ser



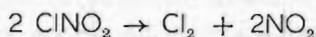
seguido de



o bien



seguido de



Es decir, según el proceso 1) tiene lugar la producción de pentóxido de nitrógeno y anhídrido acético y el primero se descompone desprendiendo oxígeno (el N_2O_5 sólido desprende O_2 ya a 0°C) y NO_2 , mientras el proceso a) conduce, a través de la reacción de $\text{CH}_3\text{COONO}_2$ con el cloruro de acetilo siempre presente en exceso, a la formación de anhídrido acético y cloruro de nitrilo, que se descompone en Cl_2 y NO_2 .

Desde luego, el anhídrido acético es producto observado en todas las reacciones de nitratos con cloruro de acetilo, pero no permite pronunciarse por uno u otro esquema pues conviene a ambos. Los restantes productos de reacción previstos, además del NO_2 , sí que permiten una diferenciación.

El N_2O_5 podría ser producto intermedio en la descomposición pues se comporta del modo previsto. Si se prepara N_2O_5 (por deshidratación de NO_3H conc. con P_2O_5) y se pone en contacto con cloruro de acetilo se produce tumultuosamente su descomposición, formando NO_2 y O_2 (exp. LIV).

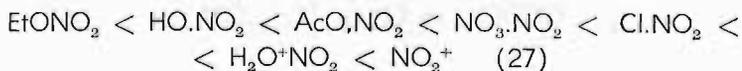
Sin embargo, este mecanismo 1) puede excluirse pues en las reacciones de nitratos metálicos con cloruro de acetilo no se puede demostrar la formación de oxígeno. Llevando a cabo la reacción de modo que los gases sean conducidos a una bureta de gases, mediante arrastre con CO_2 y absorbiendo con disolución de KOH , no se observa la presencia de ningún gas no absorbible (exps. XLVII, XLVIII y XLIX) lo que demuestra la ausencia de oxígeno.

Volviendo pues, al segundo mecanismo propuesto vemos que acepta la formación intermedia de cloruro de nitrilo en equilibrio con Cl_2 y NO_2 como productos de descomposición. La presencia de cloro libre entre los gases formados en la reacción se pone fácilmente de manifiesto mediante una mezcla de bromuro potásico y fluoresceína (25) y su ensayo ha dado resultado positivo en todos los casos (exp. LI).

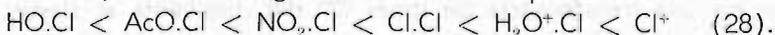
En cuanto a la formación intermedia de cloruro de nitrilo, cabe decir que si las reacciones entre nitratos y cloruro de acetilo se llevan a cabo en presencia de un hidrocarburo aromático, se obtienen los correspondientes derivados clorados y nitrados y los resultados obtenidos concuerdan con los debidos a Price y Sears (26) que estudiaron la acción del cloruro de nitrilo como agente de nitración, encontrando que es un mal agente de nitración y un buen agente de cloración. Según Gillespie y Miller (27) la eficacia nitrante de un compuesto de nitrilo XNO_2^* debe aumentar con la afinidad electrónica del grupo X, por lo que el ClNO_2 debiera ser un buen agente nitrante contra lo observado.

De otra parte, la acción halogenante de un compuesto YCl^{**} debe de crecer con la afinidad electrónica de Y, por lo que ClNO_2 debiera ser peor halogenante que el cloro molecular. Sin embargo la extensión con que se produce la cloración y la nitración de alquilbencenos con ClNO_2 , según Gintz, Goddar y Colli (28) no confirman estas predicciones, sino que se producen derivados clorados con pequeñas cantidades de nitrocompuestos. Nuestros resultados, con nitratos metálicos y cloruro de acetilo en presencia de hidrocarburos aromáticos (exps. LII y LIII) confirman también este comportamiento.

*) Serie de agentes nitrantes de poder creciente:



**) Serie de agentes clorantes de poder creciente:



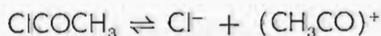
Una explicación de estos hechos puede encontrarse en los resultados que hemos obtenido al estudiar espectrofotométricamente las disoluciones de cloruro de nitrilo y de NO_2 en cloruro de acetilo (exps. LVI y LVII). Ambas disoluciones presentan el mismo aspecto (fig. 12, curvas II y IV) lo que quiere decir que el cloruro de nitrilo en cloruro de acetilo está completamente disociado en NO_2 y Cl_2 (el espectro de las disoluciones del cloro en cloruro de acetilo, exp. LVIII, no interfiere en la zona representada); es lógico, pues, que el poder nitrante de estas disoluciones sea muy bajo y su poder halógeno mejor que el previsto por la teoría.

Por lo demás, el espectro de una disolución resultante del ataque de cloruro de acetilo a un nitrato metálico (curva I) también coincide exactamente. Se tienen siempre dos bandas de absorción: una intensa, para $465 \text{ m}\mu$, y otra débil para $570 \text{ m}\mu$. A nuestro juicio, todo lo anterior avala el segundo mecanismo de reacción discutido.

La curva III, correspondiente a una disolución de N_2O_5 demuestra, de acuerdo con la observación puramente visual, que este producto se descompone por completo en presencia de cloruro de acetilo.

H. REACCIONES DE NITRATOS METALICOS CON CON CLORURO DE ACETILO EN PRESENCIA DE TETRACLORURO DE TITANIO.

El cloruro de acetilo puro presenta una pequeña conductividad electrolítica: $\chi = 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ ohm.cm}^{-1}$ a 0°C (29), que sugiere su autodisociación según

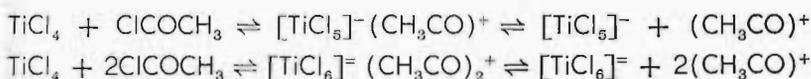


Una serie de cloruros covalentes se disuelven en cloruro de acetilo dando disoluciones conductoras, lo que debe proceder de una transferencia de iones Cl^- del disolvente al cloruro

covalente disuelto, formándose clorocomplejos y aumentando la concentración en catión acetilo característico del disolvente, funcionando por lo tanto como ácidos indirectos



En el caso concreto de una disolución del TiCl_4 cabe considerar los siguientes procesos (30).



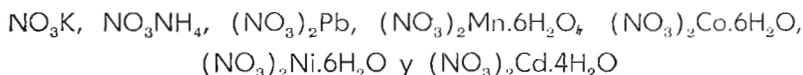
El aumento de iones acetilo condicionado por la presencia del cloruro covalente sugiere que estas disoluciones puedan tener una acción más enérgica que el propio cloruro de acetilo sobre las sales metálicas. Así sucede, en efecto, pues la violencia de las reacciones con nitratos metálicos aumenta considerablemente, pero no llega a ser suficiente para realizar el ataque a los nitratos de estroncio y bario anhidros que, como hemos visto, tampoco son atacados por el cloruro de acetilo.

Por otra parte, el empleo de disoluciones de Cl_4Ti en ClCOCH_3 pudiera ofrecer un camino (actuando sobre sales metálicas) para la preparación de clorotitanatos complejos, ya que la reacción con cloruro de acetilo conduce en muchos casos a la formación de cloruros anhidros o solvatados con ácido acético. Esta posibilidad ofrece interés pues son pocos los clorotitanatos (IV) descritos hasta la fecha (31, 32). La reacción habría que imaginarla como el resultado de los equilibrios correspondientes, motivados por la mayor o menor capacidad donora de iones Cl^- del cloruro de acetilo y del cloruro metálico correspondiente: Si la tendencia a la cesión de iones cloruro por parte del cloruro metálico es mayor que la del cloruro de acetilo se formarán los correspondientes clorotitanatos metálicos



en caso contrario, dado el exceso presente de ClCOCH_3 el cloruro metáico quedará inalterado y en la disolución tendremos $[\text{TiCl}_5] (\text{COCH}_3)$ ó $[\text{TiCl}_6] (\text{COCH}_3)_2$.

Así hemos investigado la acción de disoluciones de TiCl_4 sobre



encontrando que mientras los dos primeros reaccionan formando TiCl_5K y $\text{TiCl}_6(\text{NH}_4)_2$, respectivamente, con nitrato de plomo se obtiene Cl_2Pb . Los nitratos hidratados dan lugar a mezclas complejas no unitarias. Discutimos a continuación los resultados obtenidos.

29. La reacción entre el nitrato potásico, el cloruro de acetilo y el tetracloruro de titanio.

El nitrato de potasio se mantiene previamente en desecador, se pulveriza, y se trata en primer lugar con cloruro de acetilo y luego con tetracloruro de titanio. Se produce una reacción mucho más violenta que al emplear solamente cloruro de acetilo, con gran desprendimiento gaseoso y calentamiento. La mezcla toma color naranja. Cesado el desprendimiento gaseoso, se calienta para lograr la total expulsión de los vapores pardos, quedando como productos finales un líquido rojo-amarillo y un sólido amarillo.

Se filtran y se lavan y una vez seco el sólido se analiza. La relación $\text{Cl}:\text{Ti}$ igual a 5,16 supone la formación de un pentacloro titanato (IV) de potasio.

TABLA 25

Exp.	Cantidades de reactivos			Fórmula del sólido
	NO_3K	Cl_4Ti	ClCOCH_3	
LX	7,08 g.	7 ml.	25 ml.	5,16:1

30. **La reacción entre el nitrato amónico, el cloruro de acetilo y el tetracloruro de titanio.**

Se produce la reacción sin gran violencia, de tal modo que sin calefacción exterior no se observa desprendimiento gaseoso.

El sólido amarillo obtenido, una vez separado por filtración, y lavado, se analiza con los siguientes resultados (tabla 26).

TABLA 26

Exp.	Cantidades de reactivos			Fórmula del sólido
	NO_3NH_4	Cl_4Ti	ClCOCH_3	
LXI	4,0 g.	5 ml.	25 ml.	5,80:1

La relación Cl:Ti hallada es 5,80: 1 que señala la formación del correspondiente exaclorotitanato. No fue posible la eliminación del 16,10 por 100 de materia indeterminada restante por tratamiento en una pistola de desecación a 80°C (benceno) pues el producto pierde Cl (exp. LXI).

31. **La reacción entre nitrato de plomo, el cloruro de acetilo y el tetracloruro de titanio.**

Se añade en primer lugar el cloruro de acetilo, con lo que el reactivo se pone amarillo, e inmediatamente el tetracloruro de titanio, tomando todo el matraz color naranja; después de una hora de agitación huele a NO_2 ; se calienta suavemente y así se favorece la expulsión de los gases producidos en la reacción.

Se filtra y se lava. El filtrado contiene cloruros y titanio, pero carece de nitratos y plomo (II).

El análisis del sólido obtenido, un polvo amarillo sucio, resumido en la tabla 27, señala un cloruro de plomo (II) sin formación en absoluto de complejo alguno.

TABLA 27

Exp.	Cantidades de reactivos			Fórmula del sólido
	$(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$	Cl_4Ti	ClCOCH_3	
LXII	6,28 g.	5 ml.	25 ml.	$\text{Cl}_{1,91}\text{Pb}_{1,00}$

32. Las reacciones con los nitratos hidratados de Mn, Co, Ni y Cd.

Las reacciones transcurren con mucha más violencia que cuando se utiliza cloruro de acetilo sin TiCl_4 y conducen a la formación de sólidos de color pardo (Mn), azul (Co), amarillo crema (Ni) y amarillo pálido (Cd). El análisis de los productos obtenidos demuestra que, además de Cl, Ti y el catión metálico correspondiente a cada caso, se tienen cantidades de acetato y ácido acético, bastante considerables (a veces superiores al 50 por 100). Aún teniéndolas en cuenta, sobre la base de los análisis de carbono e hidrógeno, no es posible asignar a los productos obtenidos fórmulas satisfactorias, obteniéndose evidencia de que los productos no son unitarios sino que se trata de mezclas complejas, (tabla 41). Esto puede obedecer a distintas causas.

Así, pensamos que el agua de hidratación de las sales pudiera ser causa de que el ClCOCH_3 y el TiCl_4 reaccionasen simultáneamente con ella formando el segundo TiO_2 que se mezclaría con los otros productos de reacción.

Además, el ácido acético formado en el ataque del cloruro de acetilo al agua de hidratación podría reaccionar también con el TiCl_4 pues la bibliografía (33, 34, 35) describe la preparación de un diclorodiacetato de titanio, así como dicloro y tricloroacetatos básicos (36) por acción de TiCl_4 sobre CH_3COOH en presencia de $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$.

En nuestras condiciones de trabajo, lo que se obtiene es un compuesto de adición con anhídrido acético como se describe a continuación.

33. La reacción entre cloruro de acetilo, tetracloruro de titanio y ácido acético.

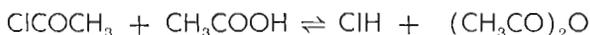
La adición de ácido acético glacial a una disolución de TiCl_4 en ClCOCH_3 da lugar a una reacción muy viva con un intenso desprendimiento de ClH , al par que se obtiene una disolución amarilla. Si se deja estar en reposo, al cabo de un tiempo

más o menos largo (a veces, más de 24 horas) se separa una masa de cristales, algunos de gran tamaño, de color amarillo rojizo. Los cristales son solubles en éter etílico con color amarillo y reaccionan violentamente con agua, desprendiendo gases y nieblas. El análisis del sólido, (véase tabla 28) revela que se trata de un compuesto de adición de $TiCl_4$ con anhídrido acético.

TABLA 28

Exp.	% Cl	Ti %	% C	% H	Fórmula del sólido
LXII	47,17	15,98	16,42	2,16	$Cl_{3,00}Ti_{1,00}1,02(AcO)_2O$

En las mezclas de $ClCOCH_3$ y CH_3COOH existe el equilibrio.



y parece ser que la presencia de $TiCl_4$ provoca rápidamente su desplazamiento a la derecha, debido a la formación de un compuesto de adición $Cl_4Ti:O(OCCH_3)_2$. Como el ClH es poco soluble en cloruro de acetilo, aquél se desprende tumultuosamente conforme se produce.

El complejo $Cl_4Ti:O(OCCH_3)_2$ no aparece descrito en la bibliografía que hemos consultado.

DESCRIPCION DETALLADA DE LOS ENSAYOS

A. REACCIONES CON NITRATOS ALCALINOS ANHIDROS

ENSAYO NUM. 1.—La reacción del nitrato de litio anhidro con cloruro de acetilo.

En el aparato que representa la fig. 1 se lleva a cabo la reacción del modo siguiente: En el matracito bien seco se coloca el nitrato de litio, que previamente había estado en desecador varios días; la cantidad de nitrato de litio colocado en el matraz se calcula a partir de los pesos del matraz vacío y del matraz

más el nitrato. Se introduce también en el matraz un núcleo de hierro recubierto de vidrio para la agitación magnética. Hecho esto, lo más rápidamente posible para evitar contacto con aire húmedo, se acopla el matraz al refrigerante, y se añade la cantidad deseada de cloruro de acetilo por la parte superior del refrigerante; se ajusta la pieza en U de cloruro de calcio y se comienza la agitación magnética.

El nitrato de litio ha sido preparado a partir del carbonato, por tratamiento por NO_3H , evaporación y secado a la estufa (37).

En la última parte de la reacción, se filtra la suspensión fuera del contacto con aire húmedo (fig. 2) se lava en primer lugar con cloroformo anhidro y luego con éter etílico anhidro; el sólido retenido en la placa se pasa a un desecador de cal sodada, y una vez alcanza constancia de peso, se procede a su análisis.

El filtrado, una vez hidrolizado, da resultado negativo a la investigación de nitratos con brucina en medio sulfúrico (38).

Puede considerarse este ensayo como modelo, omitiéndose en los ensayos posteriores la descripción detallada de los mismos.

Experiencia I.—Tiempo de reacción: 15 horas. Temperatura: 10 horas a temperatura ambiente y 5 a la de reflujo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $\text{NO}_3\text{Li}=3,7515$ g.

Análisis del sólido: 0,4170 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada, en matraz aforado.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09966 N — 15,30 ml. SCNK 0,09949 N=82,37% de Cl (2) (39).

25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09966 N — 15,30 ml. SCNK 0,09949 N=82,37% de Cl.

Li: 0,1210 g. dieron 0,1509 g. $\text{SO}_4\text{Li}_2=15,74\%$ de Li.

0,1346 g. dieron 0,1698 g. $\text{SO}_4\text{Li}_2=15,92\%$ de Li (40).

ENSAYO NUM. 2.—La reacción del nitrato de sodio anhidro con cloruro de acetilo.

Se llevó a cabo empleando idéntico procedimiento al empleado en el nitrato de litio.

El filtrado da reacción negativa a la investigación de nitratos.

El sólido, una vez alcanza constancia de peso se analiza.

Experiencia II.—Tiempo de reacción: 10 horas. Temperatura: 9 horas a temperatura ambiente y una a la de reflujo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $\text{NO}_3\text{Na}=2,9792$ g.

Análisis del sólido: 0,8764 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada en matraz aforado.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09940 N — 9,10 ml. SCNK 0,11317 N=58,86% de Cl.

25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09940 N — 9,10 ml. SCNK 0,11317 N=58,86% de Cl.

Na: 0,0215 g. dieron 0,0261 g. $\text{SO}_4\text{Na}_2=39,32\%$ de Na.

0,0374 g. dieron 0,0460 g. $\text{SO}_4\text{Na}_2=39,82\%$ de Na.

ENSAYO NUM. 3.—**La reacción del nitrato de potasio anhidro con cloruro de acetilo.**

El procedimiento empleado es el mismo que en las anteriores experiencias.

El filtrado da reacción negativa a la investigación de nitratos.

El sólido, una vez alcanzado constancia de peso, se analiza.

Experiencia III.—Tiempo de reacción 12 horas. Temperatura: 10 horas a la del ambiente y 2 a la de reflujo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $\text{NO}_3\text{K}=2,2797$ g.

Análisis del sólido: 0,5271 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada, en matraz aforado.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09940 N — 16,65 ml. SCNK 0,11317 N=40,40% de Cl.

25 ml. — 10 ml. NO_3Ag 0,09989 N — 3,50 ml. SCNK 0,11317 N=40,54% de Cl.

25 ml. — 20 ml. NO_3Ag 0,09940 N — 12,16 ml. SCNK 0,1137 N=41,21% de Cl.

K: 0,2230 g. dieron 0,2480 g. $\text{SO}_4\text{K}_2=49,90\%$ K (40).

0,6180 g. dieron 0,6840 g. $\text{SO}_4\text{K}_2=49,66\%$ de K.

0,6040 g. dieron 0,6690 g. $\text{SO}_4\text{K}_2=49,70\%$ de K.

Experiencia IV.—Tiempo de reacción: 12 horas. Temperatura: ambiente y las dos últimas horas a la de reflujo:

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $\text{NO}_3\text{K}=3,64090$ g.

Análisis del sólido 0,8875 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada, en matraz aforado.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09963 N — 11,70 ml. SCNK 0,11223 N=47,05% de Cl.

25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09963 N — 11,70 ml. SCNK 0,11223 N=47,05% de Cl.

K: 0,1220 g. dieron 0,1417 g. $\text{SO}_4\text{K}_2=52,11\%$ de K.

0,0954 g. dieron 0,1112 g. $\text{SO}_4\text{K}_2=51,83\%$ de K.

ENSAYO NUM. 4.—La reacción del nitrato amónico anhidro con cloruro de acetilo.

El nitrato amónico después de varios días en desecador, pulverizado, se trata con cloruro de acetilo análogamente a las experiencias anteriores. En la parte final de la reacción se calienta para favorecer la expulsión de los vapores pardos.

El sólido separado por filtración fuera del aire húmedo, se mantiene en desecador de cal sodada donde se controla su pérdida de peso, hasta lograr su constancia.

El filtrado no contiene nitratos.

Experiencia V.—Tiempo de reacción: 11 horas. Temperatura: 10 horas a la del ambiente y una a la de reflujo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $\text{NO}_3(\text{NH}_4)=2,5525$ g.

Análisis del sólido: 0,7389 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada, en matraz aforado.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09989 N — 10,10 ml. SCNK 0,11317 N=64,97% de Cl.

25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09989 N — 10,10 ml. SCNK 0,11317 N=64,97% de Cl.

NH_4^+ : 25 ml. — 25 ml. NaOH 0,09530 N — 9,80 ml. SO_4H_2 0,10612 N=32,62% de NH_4 . (41).

25 ml. — 25 ml. NaOH 0,09530 N — 9,80 ml. SO_4H_2
0,10612 N = 32,62% de NH_4 .

ENSAYO NUM. 5.—Comparación de la velocidad de reacción del cloruro de acetilo con los distintos nitratos alcalinos anhidros.

Se han tratado cantidades equimoleculares de los nitratos alcalinos estudiados anteriormente, en las condiciones más análogas posible, con cloruro de acetilo, a fin de obtener datos para establecer un orden de velocidad de reacción relativo entre los mencionados nitratos. En todos los casos se ha agitado magnéticamente y no se ha calentado.

Experiencia VI.—2,2888 g. de nitrato de litio anhidro pulverizado, (0,0331 moles) se tratan con 25 ml. de cloruro de acetilo, desarrollándose como sigue:

Tiempo transcurrido	Observaciones
12 minutos	Ligero amarilleamiento
20 minutos	Ligero amarilleamiento
30 minutos	Ligero amarilleamiento
1 hora	Amarillo
1½ horas	Amarillo que se intensifica
2 horas	Amarillo que se intensifica
2½ horas	Amarillo que se intensifica
3 horas	Amarillo intenso, pero sin olor a NO_2 .
3½ horas	Amarillo intenso
39 horas	Solución roja

Experiencia VII.—2,8152 g. de nitrato de sodio anhidro, pulverizado, (0,0331 moles) se trata con 25 ml. de cloruro de acetilo, simultáneamente con la experiencia anterior. La reacción se desarrolla como sigue:

Tiempo transcurrido	Observaciones
12 minutos	Suspensión amarilla intensa
20 minutos	Naranja intenso. Vapores pardos sobre la superficie del líquido.
30 minutos	Naranja intenso
1 hora	Rojo naranja
2 horas	Mayor desprendimiento de vapores pardos.
2½ horas	Mayor desprendimiento de vapores pardos.
3 horas	Considerable desprendimiento gaseoso
3½ horas	Considerable desprendimiento gaseoso
39 horas	Rojo intenso

Experiencia VIII.—3.3464 g. de nitrato potásico, seco y molido, (0,0331 moles) se tratan con 25 ml. de cloruro de acetilo. Los datos siguientes resumen las observaciones realizadas:

Tiempo transcurrido	Observaciones
5 minutos	Amarillo
15 minutos	Amarillo naranja
20 minutos	Amarillo naranja, con vapores pardos sobre el líquido.
30 minutos	Se ven y se huelen los vapores de NO_2
1 hora	Considerable desprendimiento gaseoso observable a lo largo de todo el refrigerante.

Experiencia IX.—Simultáneamente con la experiencia anterior se tratan 2,6496 g. (0,0331 moles) de nitrato amónico, seco y pulverizado, al igual que en los casos anteriores, en el aparato figura 1 con 25 ml. de cloruro de acetilo, con las siguientes características:

Tiempo transcurrido	Observaciones
5 minutos	Amarillo naranja
15 minutos	Fuerte desprendimiento de vapores pardos.
20 minutos	Mayor desprendimiento gaseoso.
30 minutos	Mayor desprendimiento gaseoso.

B. REACCIONES CON NITRATOS ALCALINOTERREOS

ENSAYO NUM. 6.—La reacción del nitrato de estroncio anhidro con cloruro de acetilo.

El nitrato de estroncio bien pulverizado se coloca en un desecador de cloruro de calcio y se controla su pérdida de peso. Como sal eflorescente la pérdida de agua es rápida, llegándose a la sal anhidra.

El nitrato de estroncio anhidro se pone a reaccionar en el aparato de costumbre, fig. 1, con agitación magnética constante y calentando en baño de maría a la temperatura de ebullición del cloruro de acetilo. Después de 21 horas el desprendimiento gaseoso ha sido mínimo y la suspensión no cambia de aspecto, es decir, no se observa coloración.

Se filtra, se lava en primer lugar con varias porciones de cloroformo anhidro y luego, también varias veces, con éter etílico anhidro.

Experiencia X.—Tiempo de reacción: 21 horas. Temperatura: 2 primeras horas a temperatura ambiente y el resto a temperatura de reflujo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_2\text{Sr}=2,2600$ g.

Análisis del sólido: 0,3476 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada en matraz aforado.

Cl: 25 ml. — 10 ml. NO_3Ag 0,09989 N ? 9,90 ml. SCNK 0,09888 N=2,04% de Cl.

25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09989 N — 9,90 ml. SCNK 0,0988 N=2,04% de Cl.

NO₃⁻: 25 ml. — 10 ml. (SO₄)₂Fe(NH₄)₂ 0,19114 N — 9,00 ml. MnO₄K 0,10221 N=58,94% de nitrato (42).

25 ml. — 10 ml. (SO₄)₂Fe (NH₄)₂ 0,19114 N — 9,00 ml MnO₄K 0,10221 N=58,94% de nitrato.

Sr: 0,1146 g. dieron 0,0943 g. SO₄Sr=41,73% de Sr.

0,0943 g. dieron 0,0825 g. SO₄Sr=41,50% de Sr.

ENSAYO NUM. 7.—La reacción del nitrato de estroncio tetrahidrato con cloruro de acetilo.

Se cristaliza el tetrahidrato a partir de una solución de la sal comercial, se pulveriza e inmediatamente se trata con cloruro de acetilo, en el aparato de costumbre. Se agita magnéticamente.

Se filtra y se lava; da resultado negativo a la investigación de nitratos con brucina en medio sulfúrico tanto el sólido retenido en la placa como el filtrado hidrolizado; este último da también resultado negativo a la investigación de estroncio con dicromato potásico en medio hidroalcohólico.

El sólido blanco una vez lograda su constancia de peso en desecador, se procede a su análisis.

Experiencia XI.—Tiempo de reacción: 25 horas. Temperatura: 3 horas ambiente y el resto a reflujo.

Empleado: CICOCH₃=25 ml.; (NO₃)₂Sr.4H₂O=3,3533 g.

Análisis del sólido: 0,6664 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada en matraz aforado.

Cl: 50 ml. — 25 ml. NO₃Ag 0,09964 N — 8,35 ml. SCNK 0,09949 N=44,15% de Cl.

50 ml. — 25 ml. NO₃Ag 0,09964 N — 8,35 ml. SCNK 0,09940 N=44,15% de Cl.

Sr: 0,2660 g. dieron 0,3048 g. SO₄Sr=54,66% de Sr.

0,2017 g. dieron 0,2311 g. SO₄Sr=54,75% de Sr.

ENSAYO NUM. 8.—La reacción del nitrato de bario anhidro con cloruro de acetilo.

El nitrato de bario anhidro como sal algo higrosópica, se coloca con anterioridad a la reacción en desecador de cloruro de

calcio varios días. Este nitrato bien seco y pulverizado, se coloca en el matraz, se pesa, se pone también dentro el núcleo de hierro para la agitación y se acopla rápidamente al refrigerante. Por la parte superior de éste se añade el CICOCH_3 y una vez colocada la pieza de cloruro de calcio, se comienza la agitación magnética.

Después de un largo intervalo de reacción parte del cual se realiza a la temperatura de ebullición del cloruro de acetilo, se procede a la filtración y lavado del sólido. A continuación se pasa el sólido a un desecador, hasta que alcanza constancia de peso. Lograda ésta, se procede a su análisis.

En el filtrado hidrolizado se investiga la presencia de iones bario y nitrato, con resultado negativo.

Experiencia XII.—Tiempo de reacción: 19 horas. Temperatura: las 9 primeras horas a la del ambiente y el resto a la de ebullición del cloruro de acetilo.

Empleado: $\text{CICOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}=2,8576$ g.

Análisis del sólido: 0,5598 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada en matraz aforado.

Cl: 25 ml. — 10 ml. NO_3Ag 0,09964 N — 9,20 ml. SCNK 0,09949 N=5,14% de Cl.

25 ml. — 10 ml. NO_3Ag 0,09964 N — 9,20 ml. SCNK 0,09949 N=5,14% de Cl.

NO_3^- : 25 ml. — 20 ml. $(\text{SO}_4)_2\text{Fe}(\text{NH}_4)_2$ 0,1647 N — 21,30 ml. MnO_4K 0,10199 N=40,41% de nitrato.

25 ml. — 20 ml. $(\text{SO}_4)_2\text{Fe}(\text{NH}_4)_2$ 0,1647 N — 21,30 ml. MnO_4K 0,10199 N=40,41% de nitrato.

Ba: 0,9000 g. dieron 0,8270 g. $\text{SO}_4\text{Ba}=54,08\%$ de Ba.

0,1435 g. dieron 0,1313 g. $\text{SO}_4\text{Ba}=54,85\%$ de Ba.

ENSAYO NUM. 9.—La reacción del nitrato de bario anhidro con cloruro de acetilo en presencia de ácido acético.

Después de la adición del cloruro de acetilo sobre el nitrato de bario anhidro se añaden 5 ml. de ácido acético glacial y

se agita magnéticamente. Se calienta en la última parte de la reacción, hasta que la suspensión aclara.

Se filtra y se lava. El filtrado hidrolizado da reacción negativa a la investigación de nitratos.

Una vez lograda su constancia de peso, se procede el análisis del sólido.

Experiencia XIII.—Tiempo de reacción: 3 horas. Temperatura: ambiente una hora; dos a la de ebullición del cloruro de acetilo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}=1,9675$ g. — $\text{CH}_3\text{COCH}=5$ ml.

Análisis del sólido: 0,3026 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada en matraz aforado.

Cl: 20 ml. — 20 ml. NO_3Ag 0,09989 N — 17,85 ml. SCNK 0,09886 N=34,16% de Cl.

20 ml. — 20 ml. NO_3Ag 0,09989 N — 17,80 ml. SCNK 0,09886 N=34,89% de Cl.

Ba: 0,4430 g. dieron 0,4850 g. $\text{SO}_4\text{Ba}=64,44\%$ de Ba.

0,5800 g. dieron 0,6300 g. $\text{SO}_4\text{Ba}=63,94\%$ de Ba.

0,3230 g. dieron 0,3490 g. $\text{SO}_4\text{Ba}=63,60\%$ de Ba.

ENSAYO NUM. 10.—La reacción del nitrato de bario anhidro con cloruro de acetilo en presencia de éter etílico.

Se pone el nitrato de bario seco en el matraz y se añade el cloruro de acetilo y seguido el éter etílico anhidro.

A las 12 horas se pasa a filtrar y lavar como en las experiencias anteriores.

Una vez lograda su constancia de peso se procede al análisis del sólido.

Experiencia XIV.—Tiempo de reacción: 12 horas. Temperatura: 4 horas a la del ambiente y el resto a reflujo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}=2,9776$ g., $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_5=3,6$ ml.

Análisis del sólido: 0,5377 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada en matraz aforado.

Cl: 25 ml. — 10 ml. NO_3Ag 0,09989 N — 8,50 ml. SCNK 0,11317 N=2,44% de Cl.

25 ml. — 10 ml. NO_3Ag 0,09989 N — 8,50 ml. SCNK 0,11317 N=2,44% de Cl.

NO_3^- : 25 ml. — 10 ml. SO_4Fe 0,1988 N — 8,00 ml. MnO_4K 0,10221 N=44,60% de nitrato.

25 ml. — 10 ml. SO_4Fe 0,1988 N — 8,00 ml. MnO_4K 0,10221 N=44,60% de nitrato.

Ba: 0,5460 g. dieron 0,5010 g. SO_4Ba =54,84% de Ba.
0,5520 g. dieron 0,4940 g. SO_4Ba =54,08% de Ba.

ENSAYO NUM. 11. — La reacción del nitrato de bario anhidro con cloruro de acetilo en presencia de acetona.

El nitrato de bario seco se coloca en el matraz esmerilado y una vez acoplado al refrigerante se añade el ClCOCH_3 y la acetona, agitándose magnéticamente.

Después de 28 horas de agitación, se filtra. Se lava con cloroformo y éter anhidros, pasando el sólido a un desecador de cal sodada para eliminar el éter que lo impregna.

El filtrado al hidrolizarse, forma dos fases: La superior, líquido rojo movible, y la inferior, gotas oscuras y aceitosas. El líquido rojo da reacción negativa a la investigación del ión nitrato.

Asimismo el sólido da reacción negativa a la investigación de ión nitrato.

Experiencia XV.—Tiempo de reacción: 28 horas. Temperatura: 9 horas a la del ambiente y el resto a reflujo.

Empleando: ClCOCH_3 =25 ml.; $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ =3,1471 g.; CH_3COCH_3 =6,3 ml.

Análisis del sólido: 0,7530 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada en matraz aforado.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09964 N — 18,00 ml. SCNK 0,09949 N=32,96% de Cl.

25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09964 N — 18,00 ml. SCNK 0,09949 N=32,96% de Cl.

Ba: 0,1053 g. dieron 0,1114 g. $\text{SO}_4\text{Ba}=62,26$ Ba.
0,1553 g. dieron 0,1664 g. $\text{SO}_4\text{Ba}=63\%$ de Ba.

ENSAYO NUM. 12.—La reacción del nitrato de bario anhidro con cloruro de acetilo en presencia de anhídrido acético.

Se trata en el aparato usual nitrato de bario que previamente estuvo en la estufa a 110° varias horas, con cloruro de acetilo y con 0,0861 moles de anhídrido acético, comenzando inmediatamente la agitación magnética.

Después de 27 horas se da por acabada la reacción, se filtra, se lava y se lleva el sólido a peso constante.

El filtrado no contiene ión nitrato ni ión bario; el sólido dá asimismo resultado negativo a la investigación de nitratos.

Experiencia XVI.—Tiempo de reacción: 27 horas. Temperatura: ambiente 12 horas; resto a la de reflujo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}=3,1584$ g. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}=8,10$ ml.

Análisis del sólido: 0,9068 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada, en matraz aforado.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09963 N — 14,60 ml. SCNK 0,11223 N=33,33% de Cl.

25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09963 N — 14,65 ml. SCNK 0,11223 N=33,10% de Cl.

Ba: 0,2108 g. dieron 0,2296 g. $\text{SO}_4\text{Ba}=64,09\%$ de Ba
0,2110 g. dieron 0,2286 g. $\text{SO}_4\text{Ba}=63,76\%$ de Ba.

C. REACCIONES DE NITRATOS METALICOS DE LOS SUBGRUPOS b DEL SISTEMA DE PERIODOS

ENSAYO NUM. 13.—La reacción del nitrato de plata anhidro con cloruro de acetilo.

El nitrato de plata bien seco y pulverizado se pone en el matracito esmerilado y, una vez colocado en el interior el núcleo de hierro, se ajusta al refrigerante. Se añade el cloruro de acetilo y se comienza la agitación magnética.

Concluído el desprendimiento gaseoso, y aclarada la suspensión, se procede al filtrado. Teniendo en cuenta la descomposición fotoquímica del cloruro de plata se recubre el dispositivo de filtración con papel negro. Una vez lavado el sólido con cloroformo y éter se pasa en un pesasubstancias seco a un desecador de cal sodada, recubierto de papel negro, hasta que alcanza constancia de peso, momento en que se toman muestras para su análisis.

El filtrado hidrolizado da resultado negativo a la investigación de iones plata y nitrato.

Experiencia XVII.—Tiempo de reacción: 12 horas. Temperatura: de reflujo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $\text{NO}_3\text{Ag}=2,9924$ g.

Análisis del sólido: 0,4392 g. se disuelven en 250 ml. de hidróxido amónico, en matraz aforado.

AgCl: 100 ml. se diluyen a 200 ml. y se calientan a ebullición; se añade entonces poco a poco ácido nítrico con lo que el cloruro de plata precipita. Se filtra y se seca al 125° fuera de la acción de la luz. Peso de $\text{ClAg}=0,1727$ g. lo que equivale a un 25,29% de Cl y un 73,93% de Ag.

50 ml. tratados como en el caso anterior, originan un precipitado que pesa 0,0870 g. que equivale a un 24,50% de Cl y un 74,54% de Ag.

ENSAYO NUM. 14.—La reacción del nitrato de cinc exahidratado con cloruro de acetilo.

El nitrato de cinc exahidratado se mantiene algún tiempo en desecador y entonces se pasa a su tratamiento con cloruro de acetilo. La reacción es muy violenta; probablemente la más violenta que se ha observado. El desprendimiento gaseoso es instantáneo, quedando finalmente una disolución sin trazas de sólido alguno, y que al calentarla desprende vapores pardos, aclarando considerablemente. El desprendimiento de calor es también muy elevado. Queda como producto de reacción una disolución amarilla.

La disolución contiene cinc, pero da resultado negativo a la investigación de nitratos con brucina.

Experiencia XVIII.—Tiempo de reacción $1\frac{1}{2}$ horas. Temperatura: ambiente, aunque el calor de la reacción provoca la ebullición del cloruro de acetilo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}\cdot 6\text{H}_2\text{O}=2,1112$ g.

La disolución obtenida se destila a presión atmosférica obteniéndose un destilado incoloro y un residuo totalmente carbonizado.

Se repite la destilación al vacío, obteniéndose una primera fracción de cloruro de acetilo, y por encima de 90°C unas gotas que corresponden a ácido acético. Se llega a 210°C . sin obtener más destilado. El residuo está totalmente negro, como en el caso anterior.

Otra parte de la disolución se trata con un volumen igual de éter etílico anhidro, observándose en primer lugar un ligero enturbiamiento, para aclarar luego sin que se logre separación de sólido. Se trata de igual modo con cloroformo anhidro y benceno anhidro, con idéntico resultado.

Experiencia XIX.—Tiempo de reacción: 1 hora. Temperatura: ambiente, pero hirviendo de nuevo el líquido debido al calor de la reacción. En la última parte de la reacción se calienta ligeramente para lograr la total exclusión de los vapores pardos.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}\cdot 6\text{H}_2\text{O}=7,2983$ g.

La disolución obtenida en esta experiencia se coloca en el desecador de cal sodada en vacío, durante varios meses, sin lograr que se separe sólido alguno.

ENSAYO NUM. 15.—La reacción de nitrato de cadmio tetrahidratado con cloruro de acetilo.

El tetrahidrato del nitrato de cadmio se pulveriza en mortero de ágata, se pasa al matracito y se ajusta al refrigerante de reflujo; se añade el cloruro de acetilo por la parte superior, y se comienza la agitación magnética.

Se calienta en la última parte de la reacción para favorecer el desprendimiento de los vapores pardos; aclarada la suspensión, se filtra fuera del contacto del aire húmedo, se lava con cloroformo primero y luego con éter. El sólido blanco retenido en la placa se pasa a un pesasubstancias seco y éste a un desecador, hasta lograr constancia de peso.

La investigación del ión nitrato en el sólido con brucina en medio sulfúrico da resultado negativo.

A continuación se exponen los correspondientes datos numéricos.

Experiencia XX.—Tiempo de reacción: $5\frac{1}{2}$ horas. Temperatura: ambiente, excepto la hora final de la reacción.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{N}_3)_2\text{Cd}\cdot 4\text{H}_2\text{O}=2,8730$ g.

Análisis del sólido: 0,9165 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada, en matraz aforado.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 15,00 ml. SCNK 0,09949 N=38,74% de Cl.

25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 14,95 ml. SCNK 0,09949 N=38,84% de Cl.

Cd: 50 ml. dieron 0,2046 g. $\text{SO}_4\text{Cd}=58,81\%$ de Cd. 0,2642 g. dieron 0,2931 g. $\text{SO}_4\text{Cd}=59,82\%$ Cd.

ENSAYO NUM. 16.—La reacción del nitrato de cadmio anhidro con cloruro de acetilo.

Para preparar el nitrato de cadmio anhidro, se toman del tetrahidratado varios gramos y se mantienen en la estufa por encima de 110° durante varios días; se pulveriza y se pone directamente en el matraz de reacción que una vez pesado y con el núcleo de hierro dentro, se acopla al refrigerante de reflujo. Las operaciones de pulverizar, pesar y ajustar al matraz en el aparato se realizan lo más rápidamente posible.

Añadido al cloruro de acetilo por la parte alta del refrigerante se comienza la agitación magnética.

Cesando el desprendimiento de vapores pardos se procede a la filtración y lavado del sólido con cloroformo y éter,

ambos anhidros. El sólido en pesasubstancias seco se pasa a un desecador de cal sodada hasta que alcanza peso constante. Una vez en este punto, se toman de él muestras para su análisis.

Experiencia XXI.—Tiempo de reacción: $8\frac{1}{2}$ horas. Temperatura: $4\frac{1}{2}$ horas a temperatura ambiente y el resto a la de refluxo

Empleado: $\text{CICOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_2\text{Cd}=2,0036$ g.

Análisis del sólido: 0,3130 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada en matraz aforado.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09989 N — 22,25 ml. SCNK 0,09876 N=33,97% de Cl.

25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09989 N — 22,25 ml. SCNK 0,09876 N=33,97% de Cl.

NO_3^- : 50 ml. — 25 ml. SO_4Fe ,17134 N — 14,50 ml. MnO_4K 0,10139 N=4,14% de ión nitrato.

50 ml. — 10 ml. SO_4Fe 0,17134 N — 15,62 ml. MnO_4K 0,10199 N=3,96% de nitrato.

Cd: 0,3400 g. dieron 0,3580 g. de $\text{SO}_4\text{Cd}=56,77\%$ de Cd. 0,6000 g. dieron 0,6380 g. $\text{SO}_4\text{Cd}=57,33\%$ de Cd.

Experiencia XXII.—Se realiza igual a la anterior, pero de más larga duración a fin de observar si se logra así un intercambio total de aniones.

El sólido retenido en la placa de filtración, da resultado negativo a la investigación de nitratos.

Tiempo de reacción: 45 horas. Temperatura: a ebullición del cloruro de acetilo.

Empleado: $\text{CICOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_2\text{Cd}=3,1579$ g.

Análisis del sólido: 1,1634 g. se disuelven en agua destilada enrasándose a 500 ml. La disolución es turbia, y quedan flotando residuos de materia orgánica, que no desaparece por adición de ácido nítrico.

Cl: 50 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09963 N — 11,70 ml. SCNK 0,11223 N=25,90% Cl.

50 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,09963 N — 11,70 ml. SCNK 0,11223 N=25,90% Cl.

Cd: 0,2007 g. dieron 0,1987 g. SO_4Cd =53,38% de Cd, 0,1322 g. dieron 0,1320 g. SO_4Cd =53,84% de Cd.

ENSAYO NUM. 17.—La reacción del nitrato mercurioso dihidratado con cloruro de acetilo.

La reacción se produce con violencia al añadir el cloruro de acetilo sobre el nitrato molido. Se calienta al final de la reacción, lográndose así el aclaramiento del líquido de la reacción. Se filtra, y se lava con cloroformo y éter anhidro, observándose que el éter disuelve algo del sólido blanco, lo que hace suponer sea éste cloruro mercurioso, ya que el mercurioso es insoluble en éter etílico. Una vez lograda la constancia de peso del sólido en desecador, se procede a su análisis.

El sólido se comporta como sal mercuriosa en sus reacciones frente a soluciones de sosa e hidróxido amónico.

El filtrado hidrolizado da resultado positivo a la investigación de ión mercurioso con soluciones de hidróxido sódico, hidróxido amónico y ioduro potásico.

Tanto el sólido como el filtrado hidrolizado no presentan el ión nitrato.

A continuación van los correspondientes datos.

Experiencia XXIII.—Tiempo de reacción: 2 horas. Temperatura: ambiente, excepto en los 15 minutos finales en que se calentó para favorecer la expulsión de los vapores pardos.

Empleado: ClCOCH_3 =25 ml; $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = 2,4763 g.

Análisis del sólido:

Cl: 0,2492 g. dieron 0,2482 g. de ClAg =24,64% de Cl (43) 0,2789 g. dieron 0,2751 g. de ClAg =24,87% de Cl.

Hg: 0,1934 g. dieron 0,1649 g. de SHg =73,52% de Hg (44) 0,2289 g. dieron 0,1961 g. de SHg =73,87% de Hg.

Experiencia XXIV.—Se repite la experiencia anterior.

Tiempo de reacción: 3 horas. Temperatura: ambiente, excepto la hora final.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}=3,2461$ g.

Análisis del sólido:

Cl: 0,0938 g. dieron 0,0918 g. $\text{ClAg}=24,21\%$ de Cl.

0,1002 g. dieron 0,0996 g. de $\text{ClAg}=24,59\%$ de Cl.

Hg: 0,1384 g. dieron 0,1163 g. $\text{SHg}=72,45\%$ de Hg.

0,1793 g. dieron 0,1516 de $\text{SHg}=72,89\%$ de Hg.

ENSAYO NUM. 18.—La reacción del nitrato mercúrico hemihidratado con cloruro de acetilo.

Ensayo análogo al anterior; se lava con éter y cloroformo anhidros y una vez el sólido deja de perder peso, se analiza.

La investigación cualitativa en el sólido da resultado positivo para los iones cloruro y mercurio y negativo para nitrato. En el filtrado hidrolizado el resultado del análisis cualitativo es idéntico.

Experiencia XXV.—Tiempo de reacción: 6 horas. Temperatura: ambiente, y las tres últimas horas a ebullición del cloruro de acetilo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_2\text{Hg} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}=3,0407$ g.

Análisis del sólido:

Cl: 0,5628 g. dieron 0,5828 g. $\text{ClAg}=25,62\%$ de Cl.

0,2175 g. dieron 0,2267 g. de $\text{ClAg}=25,78\%$ de Cl.

Hg: 0,1089 g. dieron 0,0933 g. $\text{SHg}=73,88\%$ de Hg.

0,2403 g. dieron 0,2055 g. de $\text{SHg}=73,74\%$ de Hg.

ENSAYO NUM. 19.—La reacción del nitrato de plomo con cloruro de acetilo.

El nitrato de plomo se pulveriza y se mantiene en desecador varias horas. Se introduce en el matraz de reacción junto con un núcleo de hierro y acoplado al refrigerante se da comienzo a la reacción por adición de cloruro de acetilo.

Se calienta y una vez aclara la suspensión, se filtra, se lava y se mantiene el sólido en desecador hasta peso constante.

El filtrado hidrolizado da reacción negativa a la investigación de nitratos (asimismo el sólido) y de plomo (II).

Experiencia XXVI.—Tiempo de reacción: 9 horas. Temperatura: de reflujo, excepto la hora primera.

Empleado: $\text{CICOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}=3.4419$ g.

Análisis del sólido: 1,1615 g. de muestra se añaden sobre una disolución caliente de CO_3Na_2 , se deja digerir un rato y se filtra a un matraz aforado donde filtrado y líquidos del lavado se enrasan a 500 ml. (sol. A). El precipitado se disuelve en ácido nítrico diluido y se enrasa a 250 ml. (sol. B).

Cl: 50 ml. de sol. A — 25 ml. NO_3Ag 0,09964 N — 16,96 ml. SCNK 0,09949 N=24,56% de Cl.

50 ml. de sol. A — 25 ml. NO_3Ag 0,09964 N — 16,95 ml. SCNK 0,09949 N=24,56% de Cl.

Pb: 50 ml. de sol. B se tratan con 50 ml. de solución 0,2N de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ y se filtra enrasándose el filtrado a 500 ml. (sol. C).

100 ml. sol. C, — 50 ml. SO_4Fe 0,09700 N — 16,72 ml. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,2 N=73,44% de Pb (45).

100 ml. sol. C — 50 ml. SO_4Fe 0,09700 N — 16,75 ml. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,2 N=73,33% de Pb.

D. REACCIONES DE NITRATOS METALICOS DE CATIONES DE TRANSICION

ENSAYO NUM. 20.—La reacción del nitrato de manganeso exahidratado con cloruro de acetilo.

El exahidrato correspondiente pulverizado se trata como en casos anteriores con cloruro de acetilo, se filtra fuera del contacto con aire húmedo, se lava con cloroformo y éter anhidros, y el sólido crema-rosa se mantiene en desecador hasta que alcanza constancia de peso.

El sólido da resultado positivo a la investigación de cloruros y manganeso (II) y negativo a la de nitratos. Los mismos resultados se obtienen en el filtrado hidrolizado.

Experiencia XXVII.—Tiempo de reacción: 2 horas, 15 minutos. Temperatura: ambiente, calentándose la hora final.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_2 \text{Mn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}=4,2451$ g.

Análisis del sólido: 0,8228 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada con olor a ácido acético. Por adición de ácido nítrico la solución aclara totalmente.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 13,10 ml. SCNK 0,10258 N=49,83% de Cl.

25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 13,11 ml. SCNK 0,10258 N=49,83% de Cl.

Mn: 25 ml. — 20 ml. $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ 0,09768 N — 7,75 ml. MnO_4K 0,10853 N=38,02% de Mn (método Hampe-Ukena) (46).

25 ml. — 20 ml. $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ 0,09768 N — 7,74 ml. MnO_4K 0,10853 N=38,02% de Mn.

CH_3COOH : 1,2121 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada en matraz aforado.

25 ml. — 40 ml. NaO 0,09547 N — 17,20 ml. SO_4H_2 0,1121 N=10,54% de CH_3COOH .

25 ml. — 40 ml. NaOH 0,09547 N — 17,20 ml. SO_4H_2 0,1121 N=10,54% de CH_3COOH .

ENSAYO NUM. 21.—La reacción del nitrato de cobalto exahidratado con cloruro de acetilo.

El sólido azul que se obtiene, así como el filtrado hidrolizado, dan reacción negativa a la investigación del ión nitrato y positiva a la de los iones cloruro y cobalto (II).

He aquí los datos de la experiencia.

Experiencia XXVIII.—Tiempo de reacción: 6 horas. Temperatura: ambiente, excepto las dos últimas horas que se realizan a reflujo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_2 \text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}=4,770$ g.

Análisis del sólido: 1,3538 g. se disuelven en agua destilada y se enrasa a 250 ml.

Cl: 25 ml. dieron 0,2800 g. $\text{ClAg}=51,20\%$ de Cl.

25 ml. dieron 0,2797 g. $\text{ClAg}=51,20\%$ de Cl.

Co: 25 ml. consumen 9,70 ml. EDTA 0,1 M=42,27% de Co.
25 ml. consumen 9,70 ml. EDTA 0,1 M=42,27% de Co (47)

ENSAYO NUM. 22.—La reacción del nitrato de níquel exahidratado con cloruro de acetilo.

La sal de níquel se trata en el aparato fig. 1, con cloruro de acetilo, se agita, se calienta y se filtra. Se lava con cloroformo y éter anhidro y se pasa corriente de aire seco. El sólido se mantiene en desecador hasta que alcanza constancia de peso, logro lo cual se analiza.

El filtrado hidrolizado y el sólido crema, dan resultado positivo a la investigación de cloruro y níquel (II)); y negativo a la de nitratos.

Experiencia XXIX.—Tiempo de reacción: 9 horas. Temperatura: 7 horas a temperatura ambiente: 2 horas a la de ebullición del cloruro de acetilo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}=3,9750$ g.

Análisis del sólido: 1,1138 g. se disuelven en agua destilada y se enrasa a 250 ml.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 8,56 ml. SCNK 0,11223 N=47,71% de Cl.

25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 8,56 ml. SCNK 0,11223 N=47,71% de Cl.

Ni: 25 ml. dieron 0,2134 g. dimetilglioximato=38,17% Ni.

25 ml. dieron 0,2136 g. dimetilglioximato=38,17% Ni (48).

CH_3COOH : 20 ml. — 25 ml. NaOH 0,09547 N — 7,80 ml. SO_4H_2 0,11934 N=17,91% de CH_3COOH .

20 ml. — 25 ml. NaOH 0,09547 N — 7,80 ml. SO_4H_2 0,11934 N=17,91% de CH_3COOH .

Experiencia XXX.—Una parte del sólido obtenido en la experiencia anterior se mantiene en desecador 16 meses y se analiza de nuevo.

0,6907 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada, en matraz aforado.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 14,93 ml. SCNK 0,10258 N=49,72% de Cl.

25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 15,00 ml. SCNK 0,10258 N=49,35% de Cl.

Ni: 25 ml. dieron 0,1360 g. dimetilgloximato=39,99% Ni

25 ml. dieron 0,1384 g. dimetilgloximato=40,68% Ni.

E. REACCIONES DE NITRATOS DE CATIONES TRIVALENTES

ENSAYO NUM. 23.—La reacción del nitrato de aluminio hidratado con cloruro de acetilo.

La reacción se realiza como en experiencias anteriores.

La investigación de nitratos en el sólido da resultado negativo; el filtrado hidrolizado tampoco contiene nitratos pero sí Al^{3+} .

Experiencia XXXI.—Tiempo de reacción: 16 horas. Temperatura: la del ambiente.

Empleado: $\text{CICOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_2)_3\text{Al}\cdot 9\text{H}_2\text{O}=6,8935$ g.

Análisis del sólido: 0,8063 g. se disuelven en agua destilada y se enrasa en matraz aforado de 250 ml.

Cl: 25 ml. —20 ml. NO_3Ag 0,09963 N — 14,80 ml. SCNK 0,11223 N=14,58% de Cl.

25 ml. 20 ml. NO_3Ag 0,09963 N — 14,80 ml. SCNK 0,11223 N=14,58% de Cl.

Al: 25 ml. dieron 0,1777 g. oxinato=12,94% de Al (49).

25 ml. dieron 0,1693 g. oxinato=12,33% de Al.

Otra parte de sólido se disuelve en metanol para realizar en este disolvente la valoración potenciométrica del acetato, siguiendo el método descrito por R. B. Rashbrook en (50) frente a disoluciones en metanol de sosa y perclórico valorados.

1,4242 g. se disuelven en 250 ml. de metanol dando una solución verdosa débil. En esta solución vuelve a determinarse aluminio, previa hidrólisis de la alicuota correspondiente.

Al: 25 ml. — dieron 0,3034 g. oxinato=12,51% de Al.

25 ml. dieron 0,3067 g. oxinato=12,64% de Al.

CH₃COOH: Se prepara una solución 0,1 N de perclórico en metanol como señala (50) y se valora frente a una solución valorada de NaOH en metanol 0,1 N.

Se realiza una contrastación de estos reactivos frente a una disolución de acetato sódico aproximadamente 0,1 N, obteniéndose resultados correctos.

Las potenciometrías se realizan con un peachimetro Beckman modelo G.

10 ml. a los que se añadieron 10 ml. de solución 0,0907 N de NaOH en metanol, gastan 8,00 ml. de solución 0,09026 N de ClO₄H en metanol, que equivalen a un 19,46% de ácido acético. En el punto final de la valoración el Al(OH)₃ se ha redissuelto, por lo que no se considera que al aluminio haya consumido sosa en su precipitación. La tabla 29 y fig. 13 recogen los datos y la representación de la valoración.

Repetida la valoración (tabla 30 y gráfica 14) se obtiene la repetición del resultado.

Valoración directa: 10 ml. gastan 2,05 ml. de solución 0,0907 N de NaOH en metanol que equivale a un 19,58% de ácido acético (tabla 31 y gráfica 15).

10 ml. gastan 2,00 ml. de solución 0,0907 N de NaOH que equivalen a un 19,11% de CH₃COOH (tabla 32 y fig. 16).

Experiencia XXXII.—Tiempo de reacción: 34 horas. Temperatura: 14 horas a temperatura ambiente y el resto a la de reflujo.

Empleado: ClCOCH₃=25 ml.; (NO₃)₃Al.9H₂O=6,5126 g.

Análisis del sólido: 1,7563 g. se disuelven en metanol y se enrasa a 250 ml. en matraz aforado.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO₃Ag 0,1 N — 17,10 ml. SCNK 0,10258 N=15,07% de Cl.

25 ml. — 25 ml. NO₃Ag 0,1 N — 17,10 ml. SCNK 0,10258 N=15,07% de Cl.

Al: 25 ml. dieron 0,3711 g. oxinato=12,39% de Al.

25 ml. dieron 0,3701 g. oxinato=12,39% de Al.

CH₃COOH: Valoración directa: 10 ml. gastan 3,03 ml. de NaOH 0,0907 N en metanol que equivalen a un 23,63% de CH₃COOH (tabla 34 y fig. 18).

Valoración por retroceso: 10 ml. a los que se añadieron 10 ml. de solución 0,0907 N de NaOH en metanol, gastan 6,90 ml. de ClO₄H 0,09026 N que equivalen a un 24,27% de ácido acético (tabla 35 y fig. 19).

TABLA 29

ml de ClO ₄ H añadidos	milivolt.	ml. de ClO ₄ H añadidos	milivolt.
1,00	—135	7,00	77
1,50	—144	7,50	104
2,00	—140	7,75	133
2,50	—135	8,00	255
3,00	—122	8,10	311
3,50	— 75	8,20	327
3,60	— 65	8,30	340
3,70	— 60	8,40	347
3,80	— 55	8,50	354
4,00	— 35	9,00	372
4,20	— 32	9,50	384
4,40	— 23	10,00	389
4,60	— 13	10,50	395
4,80	000	11,00	397
5,00	+ 8	11,50	400
5,20	18	12,00	404
5,50	28	12,50	406
6,00	45	13,50	410
6,50	60	14,50	415

TABLA 30

ml. de ClO ₂ H añadidos	milivolt.	ml. de ClO ₂ H añadidos	milivolt.
0,00	—189	7,60	100
0,50	—165	7,80	131
1,00	—151	7,90	160
1,50	—146	8,00	260
2,00	—143	8,10	307
2,50	—140	8,20	321
3,00	—136	9,30	329
3,50	—132	8,50	348
4,00	—125	8,75	361
4,50	—110	9,00	367
5,00	— 60	9,25	372
5,50	— 25	9,50	376
6,00	+ 13	10,00	384
6,25	24	10,50	390
6,50	37	11,00	393
6,75	50	11,50	395
7,00	64	12,00	390
7,20	75	13,00	400
7,40	85	14,00	405

TABLA 31

ml. de NaOH añadidos	milivolt.	ml. de NaOH añadidos	milivolt.
0,00	325	2,75	—110
0,25	305	3,00	—120
0,50	282	3,25	—136
0,75	260	3,75	—136
1,25	240	4,00	—136
1,50	233	4,50	—152
1,75	230	5,00	—147
2,00	154	5,50	—157
2,10	25	6,00	—159
2,20	— 31	7,00	—167
2,30	— 65	8,00	—176
2,40	— 77	9,00	—187
2,50	— 92	10,00	—193

TABLA 32

ml. de NaOH añadidos	milivolt.	ml. de NaOH añadidos	milivolt.
0,00	310	2,20	— 23
0,25	293	2,30	— 44
0,50	273	2,40	— 63
0,75	253	2,50	— 75
1,00	253	2,65	— 89
1,50	247	2,75	— 95
1,75	250	3,00	—112
1,80	240	3,25	—122
1,90	212	3,50	—127
2,00	145	3,75	—132
2,05	46	4,00	—134
2,10	10	4,50	—144
2,15	— 7	5,00	—149

TABLA 33

ml. de NaOH añadidos	milivolt.	ml. de NaOH añadidos	milivolt
0,00	320	3,20	45
0,25	313	3,30	12
0,57	395	3,45	— 36
0,75	286	3,62	— 56
1,00	275	3,80	— 73
1,25	269	4,00	— 91
1,50	253	4,50	—117
1,75	249	5,00	—131
2,00	246	5,55	—149
2,25	238	6,00	—150
2,50	223	6,50	—151
2,75	216	7,50	—166
3,03	123	8,50	—167
3,10	78		

TABLA 34

ml. del NaOH añadidos	milivolt.	ml. de NaOH añadidos	milivolt.
0,00	326	3,35	— 13
0,50	288	3,45	— 25
1,00	273	3,70	— 60
1,50	244	4,00	—105
2,00	240	4,50	—127
2,50	226	5,50	—140
2,75	220		
2,85	200		
2,95	166		
3,05	94		
3,15	40		
3,25	14		

TABLA 35

ml. de ClO ₄ H	milivolt.	ml. de ClO ₄ H	milivolt.
0,00	—180	6,03	— 25
0,50	—166	6,50	+ 11
1,00	—150	6,60	16
1,50	—140	6,70	34
2,00	—135	6,80	65
2,50	—133	6,90	149
2,70	—132	7,00	206
2,85	—129	7,10	246
3,00	—128	7,20	263
3,10	—127	7,35	289
3,20	—127	7,53	305
3,30	—126	7,75	326
3,40	—124	8,00	335
3,50	—124	8,25	346
4,00	—117	8,50	353
4,50	—105	9,00	365
5,05	— 91	9,50	375
5,50	— 62	10,00	378

Experiencia XXXIII.—Tiempo de reacción: 8 horas. Temperatura: se calienta únicamente a temperatura de reflujo las dos últimas horas.

Empleado: CICOCH₃=50 ml.; (NO₃)₃Al.9H₂O=11.5257 g.

Análisis del sólido: 1,5386 g. de sólido se disuelven en 250 ml. de agua destilada en matraz aforado. La disolución tiene carácter ácido.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO₃Ag 0,1 N. — 17,95 ml. SCNK 0,1258 N. = 15,18% de Cl.

25 ml. — 25 ml. de NO₃Ag 0,1 N. — 17,95 ml. SCNK 0,1258 N. = 15,18% de Cl.

Al: 25 ml. dieron 0,3340 g. oxinato = 12,75% de Al.

Valoraciones de acidez en medio acuoso.

20 ml. gastan 22,95 ml. de solución 0,08129 N de NaOH que equivalen a un 6,19% de CH_3COOH . Repetido, da igual resultado.

Valoraciones por retroceso.

25 ml. a los que se añadieron 50 ml. de NaOH 0,08129 N gastan 17,20 ml. SO_4H_2 0,11934 N. La repetición de la valoración reproduce el resultado anterior.

Los porcentajes que se deducen de las anteriores valoraciones no pueden admitirse, puesto que en los puntos finales la redisolución del Al precipitado no ha sido cuantitativa. Por ello, se admiten únicamente los resultados obtenidos en las experiencias XXXI y XXXII.

Experiencia XXXIV.—Tiempo de reacción: 106 horas. Temperatura: 12 horas a temperatura de reflujo y el resto a temperatura ambiente.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_3\text{Al}\cdot 9\text{HO}=6,6740$ g.

Análisis del sólido: 1,5773 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada.

Cl: 25 ml. — 20 ml. NO_3Ag 01 N. — 11,80 ml. SCNK 0,1132 N. = 14,92% de Cl.

25 ml. — 20 ml. de NO_3Ag 0,1 N. — 11,80 ml. SCNK 0,1132 N. = 14,92% de Cl.

Al: 25 ml. dieron 0,3425 g. oxinato = 12,75% de Al.

25 ml. dieron 0,3510 g. de oxinato = 13,07% de Al.

Experiencia XXXV.—Tiempo de reacción: media hora. Temperatura: de reflujo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_3\text{Al}\cdot 9\text{H}_2\text{O}=3,6892$ g.

Análisis del sólido: 0,9980 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada en matraz aforado.

Cl: 50 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N. — 5,15 ml. SCNK 0,11321 N. = 34,05% de Cl.

50 ml. — 25 ml. de NO_3Ag 0,1 N — 5,15 ml. SCNK 0,11321 N. = 34,05% de Cl.

Al: 25 ml. dieron 0,2000 g. oxinato = 11,77% de Al.

25 ml. dieron 0,2012 g. de oxinato = 11,84% de Al.

ENSAYO NUM. 24.—La reacción del nitrato de lantano exahidratado con cloruro de acetilo.

Se emplea nitrato de lantano Fluka puriss. p. a. (99,9%) que se pulveriza y se coloca, junto con un núcleo de hierro, en el matraz de reacción, y éste se acopla al refrigerante.

La reacción se desarrolla como es normal en estas reacciones. Se filtra, se lava y se mantiene en un desecador hasta peso constante.

El filtrado da positivo a la investigación del ión lantano (III) (51) y negativo a la de nitrato; iguales resultados se obtienen en las identificaciones realizadas en el sólido blanco retenido en la placa.

Experiencia XXXVI.—Tiempo de reacción: 8 horas. Temperatura: 5 a la del ambiente y el resto a ebullición del cloruro de acetilo.

Empleado: $\text{CICOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_3\text{La}\cdot 6\text{H}_2\text{O} = 5,9580$ g.

Análisis del sólido: 1,2700 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada, que se aclara por adición de unas gotas de ácido nítrico.

Cl: 20 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N. — 16,90 ml. SCNK 0,11167 N = 21,39 % de Cl.

20 ml. — 25 ml. de NO_3Ag 0,1 N. — 16,84 ml. SCNK 0,11167 N = 21,65% de Cl.

50 ml. — 25 ml. de NO_3Ag 0,1 N. — 8,60 ml. SCNK 0,11167 N = 21,49% de Cl.

La: 50 ml. dieron 0,1270 g. $\text{La}_2\text{O}_3=43,63\%$ de La.

50 ml. dieron 0,1278 g. $\text{La}_2\text{O}_3=42,90\%$ de La.

Experiencia XXXVII.—Tiempo de reacción: 90 horas. Temperatura: 70 horas a temperatura ambiente y el resto a la de reflujo.

Empleado: CICOCH_3 25 ml.; $(\text{NO}_3)_3\text{La}\cdot 6\text{H}_2\text{O}=5,2727$ g.

Análisis del sólido: 1,4390 g. se disuelven en agua acidulada con nítrico y se enrasa a 250 ml.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 11,55 ml. SCNK 0,11321 N=29,38% de Cl.

25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 11,55 ml. SCNK
0,11321 N=29,38% de Cl.

La: 50 ml. dieron 0,1670 g. La_2O_3 =49,79% de La.

40 ml. dieron 0,1324 g. La_2O_3 =49,03% de La.

Se disuelve nueva muestra para repetir las anteriores de-
terminaciones. 1,6150 g. se disuelven en agua destilada, se adi-
ciona nítrico y se enrasan a 250 ml.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N=10,15 ml. SCNK
0,11321 N=29,66% de Cl.

La: 25 ml. dieron 0,0945 g. La_2O_3 =50,37% de La.

25 ml. dieron 0,0938 g. La_2O_3 =49,53% de La.

Determinación de carbono e hidrógeno: En muestra aparte
se hicieron las siguientes determinaciones:

1) carbono=6,67% Hidrógeno=2,40%

2) carbono=6,70% Hidrógeno=2,35%

que expresados en ácido acético y ión acetato respectivamente
son 16,70% y 16,42%.

ENSAYO NUM. 25.—La reacción del nitrato de galio octohi- dratado con cloruro de acetilo.

Se emplea nitrato de galio octohidratado, calidad Fluka
puriss. b (99,99%) que se coloca en el matraz de reacción; se
adiciona el cloruro de acetilo, produciéndose reacción inmediata
y violenta con gran desprendimiento de gases pardo-rojizos y
acusada tonalidad térmica positiva. Se produce así una disolu-
ción roja, transparente, de la que no se puede separar ningún
precipitado.

He aquí los datos numéricos:

Experiencia XXXVIII.—Tiempo de reacción: 2 horas. Tem-
peratura: ambiente.

Empleado: ClCOCH_3 =25 ml.; $(\text{NO}_3)_3\text{Ga}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ =0,8689 g.

ENSAYO NUM. 26.—La reacción del nitrato de bismuto pentahidratado con cloruro de acetilo.

Se trata el nitrato molido con cloruro de acetilo, produciéndose una reacción inmediata y violenta, dando una disolución oscura, con desprendimiento de vapores pardos y tonalidad térmica positiva. La disolución aclara ligeramente al calentar.

Se trata la disolución obtenida con éter y cloroformo anhidros sin obtenerse sólido alguno.

La disolución contiene bismuto, pero no el ión nitrato.

Experiencia XXXIX.—Tiempo de reacción: 2 horas. Temperatura: a ebullición del cloruro de acetilo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_3\text{Bi}\cdot 5\text{H}_2\text{O}=4,9990$ g.

ENSAYO NUM. 27.—La reacción del nitrato de hierro (III) con nueve moléculas de agua con cloruro de acetilo.

El nitrato de hierro hidratado se pulveriza y se coloca en el matraz de reacción. La reacción es instantánea con gran desprendimiento gaseoso y de calor. Se calienta hasta lograr el aclaramiento de la disolución.

Se añade a la disolución más nitrato férrico hidratado, que reacciona también violentamente pero sin lograrse la formación de precipitado alguno.

Otra parte, se trata con distintos disolventes como éter, cloroformo y tetracloruro de carbono, sin obtenerse resultado alguno.

A otra muestra se añade nitrato de cinc exahidratado sin que se forme fase sólida.

Experiencia XL.—Tiempo de reacción: 30 minutos. Temperatura: ebullición del cloruro de acetilo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}\cdot 9\text{H}_2\text{O}=4,204$ g.

F. DESOLVATACION DE LOS CLORUROS OBTENIDOS EN LAS REACCIONES DE NITRATOS METALICOS CON CLORURO DE ACETILO

ENSAYO NUM. 28.—**Desolvatación de los cloruros solvados de magnesio, calcio, cobalto, níquel y cadmio.**

La desolvatación de los productos tratados se lleva a cabo por calentamiento en corriente de aire o de CO_2 secos, en el aparato representado en la figura 6 y los resultados obtenidos se reseñan a continuación.

Experiencia XLI.—Esta experiencia tiene lugar empleando un sólido preparado según (3) de composición $\text{Cl}_2\text{Mg}\cdot 4,04\text{AcH}$. La temperatura se mantuvo cerca de tres horas a 120°C y unos minutos a 200°C .

Análisis del sólido: 0,2731 g. se disuelven en agua destilada sin turbidez y se enrasan a 250 ml.

Cl: 25 ml — 20 ml. NO_3Ag 0,1 N — 12,95 ml. SCNK 0,1103 N=74,24% de Cl.

Mg: 25 ml. dieron 0,0995 g. oxinato=25,42% de Mg (49).

Experiencia XLII.—Se emplea Cl_2Ca . 1,07 CH_3COCH preparado según (3). La temperatura máxima adquirida ha sido 210°C . permaneciendo una y media horas dentro del horno, en atmósfera de CO_2 seco. El sólido obtenido es blanco sucio.

Análisis del sólido: 0,2037 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada, sin turbidez.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 14,50 ml. SCNK 0,1093 N=63,76% de Cl.

Ca: 0,0570 g. dieron 0,0699 g. SO_4Ca =36,10% de Ca.

Experiencia XLIII.—El sólido tratado en esta experiencia de composición $\text{Cl}_2\text{Co}\cdot 0,125 \text{CH}_3\text{COOH}$, obtenido análogamente al de la experiencia XXVIII, se mantiene a 180°C dos horas en corriente de aire seco.

Análisis del sólido: 0,6550 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada.

Cl: 25 ml. dieron 0,1435 g. $\text{ClAg} = 54,19\%$ de Cl.

Co: 25 ml. dieron 0,0781 g. $\text{SO}_4\text{Co} = 45,33\%$ de Co (52).

Experiencia XLIV.—Según la exp. XXIX se obtiene un sólido de composición $\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 0,30 \text{CH}_3\text{COOH}$, que se trata a 180°C en corriente de aire seco durante dos horas. El sólido obtenido es de color amarillo de azufre.

Análisis del sólido: 0,6499 g. se disuelven en 25 ml. de agua destilada.

Cl: 25 ml. — 20 ml. NO_3Ag 0,1 N — 9,75 ml. SCNK 0,1037 N = $53,80\%$ de Cl.

Ni: 50 ml. dieron 0,2844 g. de dimetilglioximato = $44,45\%$ de Ni.

Experiencia XLV.— $\text{Cl}_2\text{Cd} \cdot 0,64 \text{CH}_3\text{COOH}$ obtenidos siguiendo el curso de la reacción de la exp. XX se trata a 230°C durante dos horas en corriente de CO_2 seco, en el horno, fig. 6.

Análisis del sólido: 0,5754 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada.

Cl: 25 ml. 77 20 ml. NO_3Ag 0,1 N — 12,60 ml. SCNK 0,1093 N = $38,39\%$ de Cl.

Cd: 50 ml. dieron 0,1303 g. $\text{SO}_4 \text{Cd} = 61,03\%$ Cd.

G. MECANISMO DE LAS REACCIONES

ENSAYO NUM. 29.—Investigación del dióxido de nitrógeno y del oxígeno como productos primarios de la reacción.

El aparato diseñado en la figura 3 consiste en un recipiente esmerilado (A) como depósito de la nieve carbónica que al sublimar produce el paso de una corriente de CO_2 con que se obtiene en el matraz de tres bocas (B) una atmósfera inerte. Mediante la llave de doble vía (C) puede dirigirse la corriente de CO_2 a la atmósfera, previo cierre con ácido sulfúrico, o bien a la bureta de gases (D) llena de una disolución de KOH al 40% capaz de absorber todos los vapores ácidos. El embudo de decantar

ción (E) permite la adición de cloruro de acetilo una vez asegurada la ausencia de oxígeno en el interior del aparato.

Experiencia XLVI.—Se pasa CO_2 durante dos horas (fig. 3) sobre 5,7902 g. de NO_3K , molido y seco, consiguiéndose al final de este período a absorción total cuando el gas se dirige a la bureta de gases; se añaden entonces 20 ml. de cloruro de acetilo sobre el NO_3K por medio del embudo E. Se presenta un amarilleamiento progresivo en el sólido, que a los 10 minutos, se ha extendido al líquido; el enrojecimiento se produce con lentitud dada la ausencia de agitación y el burbujeo de vapores pardos se produce asimismo con retraso respecto a la reacción en el aparato (fig. 1) con agitación magnética. La aparición de color rojo pardo es, pues, evidente, aún en ausencia de oxígeno atmosférico.

Experiencia XLVII.—Se repite la experiencia anterior con la intención de recoger y medir en la bureta de gases el posible oxígeno producido. Después de 50 minutos de paso de CO_2 la corriente burbujea 5 minutos en la disolución de KOH donde desaparece sin dejar volumen residual (seguridad de ausencia de aire); se añaden entonces 20 ml. de cloruro de acetilo sobre 4,8430 g. de nitrato amónico molido y seco. El desprendimiento de vapores pardos es evidente; sin embargo todos los gases de reacción se disuelven perfectamente en la solución de KOH sin dejar ningún volumen de gas residual.

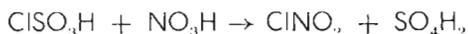
Experiencia XLVIII.—A 4,8235 g. de nitrato de plomo, molido y seco, se añaden 20 ml. de cloruro de acetilo, una vez asegurada la atmósfera inerte de CO_2 . Después de media hora de reacción con fuerte desprendimiento gaseoso, el volumen de gas no absorbido es del orden de 1 cc. (siendo el oxígeno teórico del orden de 160 cc.) y que también poco a poco es absorbido por la disolución alcalina. La producción de vapores pardos es clara, así como la ausencia de gases no absorbibles en disolución de KOH .

Experiencia XLIX.—Se tratan 4,7768 g. de nitrato de plata, molido y seco, análogamente a lo descrito en las experiencias an-

teriores. Se repite la ausencia de oxígeno en los gases de reacción, y la presencia de vapores pardo-rojos.

ENSAYO NUM. 30.—La reacción del cloruro de nitrilo con cloruro de acetilo.

Experiencia L.—Para la preparación del cloruro de nitrilo se siguió el método descrito por G. Brauer (53) mediante la acción del ácido clorosulfónico sobre ácido nítrico fumante.



En el matraz A (fig. 4) se colocan 9 ml. de ácido nítrico de densidad 1,49 (94%), a los que se añaden poco a poco y con fuerte agitación 13 ml. de ácido clorosulfónico mediante el embudo de llave B. La reacción se produce y el cloruro de nitrilo gas (punto de ebullición -15°C)— se hace burbujear en el matraz C; el cloruro de acetilo se colorea de amarillo tenue, algo después de las primeras burbujas, que lentamente se intensifica llegando al mismo color rojo intenso de las soluciones resultantes en las reacciones de nitratos metálicos con cloruro de acetilo. Se continúa pasando el cloruro de nitrilo por cloruro de acetilo pero la descomposición del primero según:



hace que el aparato se colorea de pardo, no sólo en la atmósfera del matraz C sino también en el tubo que une éste con el matraz de reacción, A, incluido el frasco lavador con ácido sulfúrico D.

En los gases que se desprenden por el extremo E se investigan:

a) Cloro con fluorescencia y bromuro potásico (25): positivo. b) Dióxido de nitrógeno, mediante borboteo en agua destilada e identificación del ión nitrato con brucina y difenilamina en medio sulfúrico: positivo (38). c) Cloruro de hidrógeno por los humos blancos en presencia de solución de amoníaco o por precipitación del cloruro de plata, una vez disuelto en agua destilada, ésta última identificación es común al cloro.

La disolución de cloruro de nitrilo en cloruro de acetilo decolora una disolución de iodo en cloruro de acetilo, que pasa de violeta a amarillo claro; añadida esta disolución sobre una acuosa de ioduro potásico, produce una coloración intensa por liberación de iodo, que se intensifica aún más al añadir iodato sódico, que libera más iodo.

Calentada la disolución de cloruro de nitrilo en cloruro de acetilo en un aparato (fig. 1) se decolora con desprendimiento de vapores pardos; pero sin perder un tinte amarillo ténue, a pesar de prolongar el calentamiento 25 horas a 51°.

ENSAYO NUM. 31.—Identificación de cloro y dióxido de nitrógeno como gases desprendidos en las reacciones de nitratos metálicos con cloruro de acetilo.

Experiencia LI.—Se trata una pequeña cantidad de nitrato de plata, seco, con 5 ml. de cloruro de acetilo en el aparato (figura 5).

En los gases desprendidos se investiga:

a) Cloro: Con fluoresceína y bromuro potásico: Positivo. Pasado el gas por KOH precipita en $ClAg$ al añadir nitrato de plata (común con cloruro de hidrógeno).

b) Dióxido de nitrógeno.

Con brucina en medio sulfúrico: Positivo.

Con difenilamina en medio sulfúrico: Positivo.

Con sulfato ferroso y ácido sulfúrico: Positivo.

Las identificaciones de nitratos se realizan en la disolución de KOH donde el gas se borboteó.

Se repitieron las anteriores identificaciones empleando nitrato potásico seco y nitrato de cinc exahidratado, con idénticos resultados.

ENSAYO NUM. 32.—Nitración y cloración de tolueno por acción de una mezcla de cloruro de acetilo y un nitrato metálico.

Experiencia LII.—En el aparato usualmente empleado para las reacciones de nitratos con cloruro de acetilo (fig. 1) se colocan 14,5652 g. de nitrato potásico, pulverizado y seco, 15,4 ml. de to-

lueno y 40 ml. de cloruro de acetilo. La reacción se produce con fuerte desprendimiento gaseoso y calentamiento, como es normal; se agita magnéticamente dos horas y se filtra, despreciándose el sólido.

El filtrado se hidroliza, formándose dos fases, una acuosa más densa y amarilla, y la orgánica, rojo-amarilla. De la fase acuosa es extraída con éter etílico (tres veces) la parte orgánica que contenga y evaporado el éter, se une el residuo a la fase orgánica.

Esta fase orgánica se destila desprendiéndose al principio gran cantidad de cloruro de hidrógeno; a 110° el tolueno que no reaccionó, algo turbio y amarillo; de 155° a 175° destila un líquido amarillo claro; finalmente a 228°, aproximadamente, destilan unas pocas gotas rojo-amarillas, de olor a compuesto nitrado aromático.

Los puntos de ebullición y densidades del tolueno y de sus derivados clorados y nitrados son los siguientes:

	P. e.	Densidad
Tolueno	110,8°	0,866
o-clorotolueno	159,5°	1,082
m-clorotolueno	161,6°	1,072
p-clorotolueno	162,2°	1,070
o-nitrotolueno	222,3°	1,163
m-nitrotolueno	230,1°	1,160
p-nitrotolueno	237,7°	1,139

En la segunda fracción fue investigada la presencia de cloro mediante fusión con sodio metálico, tratamiento con agua e identificación del ión cloruro, dando resultado positivo (54). Asimismo se investigó cloro, con CaO y NO₃Ag con resultado positivo (55).

Experiencia LIII.—Se repite la experiencia anterior a fin de destilar más cuidadosamente, e investigar los radicales en las fracciones que se produzcan.

La mezcla de reacción se compone de 16,4823 g. de nitrato potásico, seco y molido, 17,4 ml. de tolueno y 40 ml. de cloruro de acetilo. Se mantiene la agitación durante 12 horas y se deja en reposo dos días. Se filtra e hidroliza el filtrado, siendo más densa la fase orgánica. Se extraen los productos orgánicos que pueda contener la fase acuosa (varias veces con éter etílico), y una vez evaporado el disolvente se une el residuo a la fase orgánica.

Se destila ésta cuidadosamente, produciéndose en primer lugar cloruro de hidrógeno; a 110° destila la primera fracción (tolueno); la segunda destila de 158,5° a 160,5°, y la última lo hace a 222° y algo por encima de esta temperatura. Las cantidades destiladas son, en apreciación cuantitativa, mucho mayor la segunda fracción que la tercera; el volumen de la segunda fracción es de 3-4 ml. frente a 6-8 gotas en la tercera.

La fracción que destila a 158,5°-160,5° se agita con agua destilada, y en la fase acuosa se investiga el ión cloruro con resultado negativo, excluyéndose así la existencia de cloruro de hidrógeno. Se funde entonces con sodio metal, se hidroliza y filtra, dando el filtrado resultado positivo a la investigación de cloruros con nitrato de plata (repetido se confirma). En otra parte se investigó cloro con CaO y NO₃Ag. dando asimismo resultado positivo.

En la fracción que destila por encima de 222° se investiga nitrógeno según la prueba de Lassaigne (56) con resultado positivo.

ENSAYO NUM. 33.—Preparación de pentóxido de dinitrógeno y su reacción con cloruro de acetilo.

Experiencia LIV.—El pentóxido de dinitrógeno se prepara según G. Brauer (57), por acción del pentóxido de fósforo sobre ácido nítrico de la concentración más alta posible, enfriando con hielo y sal; el producto se destila cuidadosamente dado el peligro de explosión.

La reacción es:



Se tratan 8 ml. de ácido nítrico concentrado, densidad 1,51, con un exceso de pentóxido de fósforo poco a poco, destilándose la masa resultante. En el matraz colector se forman varios cristales incoloros de pentóxido de dinitrógeno, pero en una atmósfera pardo amarillenta de NO_2 , que se forma por descomposición del N_2O_5 . Se añaden a estos cristales unos milímetros de cloruro de acetilo, produciéndose una reacción violenta, con gran desprendimiento de NO_2 , quedando el cloruro de acetilo teñido de rojo, análogo al obtenido en los filtrados de las reacciones de nitratos metálicos con cloruro de acetilo.

ENSAYO NUM. 34.—Espectro de absorción del filtrado de una reacción de un nitrato metálico con cloruro de acetilo.

Las experiencias que tratan de medidas absorciométricas, se han realizado con el espectrofotómetro Beckman DU, empleando células de cuarzo de un cm., tomando como disolución de referencia el agua destilada. La célula que contiene el cloruro de acetilo o sus disoluciones, fue cerrada mediante un tapón de goma bien ajustado, asegurando previamente que el cierre era efectivo.

Experiencia LV.—2,3374 g. de nitrato potásico se tratan con 25 ml. de cloruro de acetilo siguiendo la marcha de otras experiencias, evitando calentar, y se filtra.

En el filtrado se realizan las medidas de absorción cuyos datos y espectro se encuentran en la tabla 35 y figura 7, respectivamente.

ENSAYO NUM. 35.—Espectro de absorción de las disoluciones en cloruro de acetilo de ClNO_2 , NO_2 , Cl_2 y N_2O_5 .

Experiencia LVI.—La figura 8 muestra el espectro de absorción de la disolución del cloruro de nitrilo en cloruro de acetilo obtenida en la experiencia L, diluída con cloruro de acetilo. La tabla 37 recoge los datos correspondientes.

Experiencia LVII.—Se prepara una disolución en cloruro de acetilo de NO_2 , por paso de una corriente del gas, secado pre-

viamente con Cl_2Ca , producido por ataque de cobre metálico con ácido nítrico concentrado. La tabla 38 y la figura 9 reproducen los datos obtenidos y el espectro correspondiente.

Experiencia LVIII.—Se prepara una corriente de cloro por acción del ácido clorhídrico sobre permanganato potásico, se seca con ácido sulfúrico y se borbotea en cloruro de acetilo con lo que éste toma un color amarillo limón. El espectro y los datos correspondientes se recogen en la figura 10 y tabla 39.

Experiencia LIX.—Se prepara una pequeña cantidad de pentóxido de dinitrógeno sobre la que se añaden unos milímetros de cloruro de acetilo, produciéndose una pequeña explosión. La tabla 40 recoge los datos absorciométricos de la disolución que se origina y la figura 11 representa el espectro.

TABLA 36

Longitud de onda en $\text{m}\mu$	Absorción	Longitud de onda en $\text{m}\mu$	Absorción
325	—	500	0,595
350	—	520	0,263
375	—	540	0,123
400	1,5	550	0,100
420	1,5	560	0,102
440	0,975	570	0,107
450	1,07	580	0,102
460	1,22	590	0,087
470	1,23	600	0,054
480	1,10	625	0,014
490	0,825	650	0,006

TABLA 37

Longitud de onda en m μ	Absorción	Longitud de onda en m μ	Absorción
320	2,0	500	0,408
340	2,0	520	0,184
360	2,0	540	0,082
380	1,64	550	0,068
400	1,05	560	0,065
420	0,722	570	0,070
440	0,69	580	0,066
450	0,75	590	0,052
460	0,86	600	0,036
470	0,875	625	0,010
480	0,76	650	0,002
490	0,583		

TABLA 38

Longitud de onda en m μ	Absorción	Longitud de onda en m μ	Absorción
320	1,15	500	0,110
340	0,845	520	0,051
360	0,69	540	0,022
380	0,485	550	0,015
400	0,302	560	0,017
420	0,200	570	0,019
440	0,186	580	0,017
450	0,205	590	0,010
460	0,236	600	0,007
470	0,234	625	—
480	0,205	650	—
490	0,155		

TABLA 39

Longitud de onda en m μ	Absorción	Longitud de onda en m μ	Absorción
320	1,5	460	0,042
340	1,85	480	0,015
360	2,0	500	0,008
380	1,03	520	—
400	0,385	540	—
420	0,182	560	—
440	0,093		

TABLA 40

Longitud de onda en m μ	Absorción	Longitud de onda en m μ	Absorción
320	2,0	500	0,306
340	1,8	520	0,135
360	1,8	540	0,065
380	1,95	550	0,048
400	0,89	560	0,048
420	0,585	570	0,053
440	0,545	580	0,048
450	0,585	590	0,042
460	0,680	600	0,027
470	0,680	610	0,017
480	0,582	625	0,008
490	0,440	650	0,003

H. REACCIONES DE NITRATOS METALICOS CON CLORURO DE ACETILO EN PRESENCIA DE TETRACLORURO DE TITANIO

ENSAYO NUM. 36.—La reacción entre el nitrato potásico, el cloruro de acetilo y el tetracloruro de titanio.

Esta reacción con adición de tetracloruro de titanio se realiza empleando los mismos dispositivos que en las experiencias anteriores, es decir, los esquematizados en las figuras 1 y 2. Se coloca en el matraz de reacción el nitrato metálico seco y pulverizado, se adiciona en primer lugar el cloruro de acetilo y luego el tetracloruro de titanio. Se calienta al final de la reacción para favorecer la expulsión de los vapores producidos y se filtra fuera del contacto con aire húmedo. Se lava varias veces con tetracloruro de carbono anhidro, que se colorea ligeramente de amarillo y se pasa a un desecador de vacío, donde se mantiene hasta alcanzar constancia de peso.

Investigada la presencia de ión nitrado en el sólido, da resultado negativo, pero positivo para Ti y Cl.

Experiencia LX.—Tiempo de reacción: 6 horas. Temperatura: ambiente, calentándose la última media hora a 30°C.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $\text{NO}_3\text{K}=7,0832$ g.; $\text{Cl}_4\text{Ti}=7$ ml.

Análisis del sólido: 1,5540 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada en matraz aforado.

Cl: 10 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 13,20 ml. SCNK 0,11223 N=56,94% de Cl.

10 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 13,30 ml. SCNK 0,11223 N=56,94% de Cl.

Ti: 50 ml. dieron 0,0770 g. $\text{TiO}_2=14,85\%$ de Ti (58).

Se disuelve más muestra para repetir el análisis. 1,6133 g. se disuelven en agua destilada, que se aclara por adición de gotas de ácido nítrico.

Cl: 10 ml. — 20 ml. NO_3Ag 0,1 N — 8,65 ml. SCNK 0,11167N=56,80% de Cl.

10 ml. — 20 ml. NO_3Ag 0,1 N — 8,60 ml. SCNK 0,11167 N=57,11% de Cl.

Ti: 75 ml. dieron 0,1202 g. $\text{TiO}_2=14,88\%$ de Ti.

75 ml. dieron 0,1194 g. $\text{TiO}_2=14,79\%$ de Ti.

Vuelve a disolverse nueva muestra y a determinarse Titanio: 2,5637 g. se disuelven en 250 ml.

Ti: 25 ml. dieron 0,0634 g. $\text{TiO}_2=14,82\%$ de Ti.

25 ml. dieron 0,0620 g. $\text{TiO}_2=14,50\%$ de Ti.

El sólido restante mantenido en desecador 5 meses vuelve a analizarse: 0,9600 g. se disuelven en 250 ml. de agua acidulada con nítrico.

Cl: 20 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 11,35 ml. SCNK 0,11321 N=56,10% de Cl.

20 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 11,40 ml. SCNK 0,11321 N=55,81% de Cl.

Ti: 50 ml. dieron 0,0480 g. $\text{TiO}_2=14,99\%$ de Ti.

50 ml. dieron 0,0476 g. $\text{TiO}_2=14,86\%$ de Ti.

ENSAYO NUM. 37.—La reacción entre el nitrato de amonio, el cloruro de acetilo y el tetracloruro de titanio.

Se adiciona al nitrato amónico seco y pulverizado, en primer lugar el cloruro de acetilo deseado y a continuación el correspondiente tetracloruro de titanio. Se agita durante la reacción y se calienta durante la última parte de la misma. Se filtra y se lava con tetracloruro de carbono. Se pasa luego abundante corriente de aire seco y se mantiene en desecador de vacío hasta que alcanza constancia de peso.

Investigada la presencia de ión nitrato con brucina en medio sulfúrico, da resultado negativo.

Experiencia LXI.—Tiempo de reacción: 6 horas. Temperatura la del ambiente, a no ser la de la última media hora en que se calienta ligeramente.

Empleado: $\text{CICOCH}_3 = 25$ ml.; $\text{NO}_3\text{NH}_4 = 4,0060$ g.; $\text{Cl}_4\text{Ti} = 5$ ml.

Análisis del sólido: 1,3267 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada acidulada con nítrico.

Cl: 15 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 10,05 ml. SCNK 0,11321 N = 60,66% de Cl.

15 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 10,05 ml. SCNK 0,11321 N = 60,66% de Cl.

Ti: 50 ml. dieron 0,0625 g. TiO_2 = 14,12% de Ti.

50 ml. dieron 0,0632 g. TiO_2 = 14,28% de Ti.

100 ml. dieron 0,1248 g. TiO_2 = 14,09% de Ti.

Con la finalidad de eliminar parte del indeterminado que resta se trata una parte del sólido obtenido (1,3002 g.) en una pistola secadora empleando en el baño termostático benceno, donde se mantiene 32 horas y se procede entonces a su análisis.

1,2006 g. se disuelven en 250 ml. de agua destilada.

Cl: 25 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 13,30 ml. SCNK 0,11321, N = 48,97% de Cl.

15 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 13,20 ml. SCNK 0,11321 N = 49,52% de Cl.

Ti: 50 ml. dieron 0,06885 g. TiO_2 = 17,18% de Ti.

50 ml. dieron 0,06935 g. TiO_2 = 17,31% de Ti.

ENSAYO NUM. 38.—La reacción entre el nitrato de plomo anhidro, el cloruro de acetilo y el tetracloruro de titanio.

Después de agitar magnéticamente las sustancias reaccionantes, se calienta suavemente sin pasar de los 45° la temperatura del baño de agua.

Se filtra y se lava con tetracloruro de carbono.

Resulta negativa la investigación de nitratos en el sólido.

Experiencia LXII.—Tiempo de reacción: 4 horas. Temperatura: 3 horas a 45° y el resto a la del ambiente.

Empleado: ClCOCH_3 = 25 ml.; $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ = 6,1813 g.; Cl_4Ti = 5 ml.

Análisis del sólido; 1,4413 g. se trata con solución caliente de CO_3Na_2 aproximadamente 0,1 M y se filtra. El filtrado se enrasa a 500 ml. (sol. A); el sólido se disuelve con nítrico diluído y se enrasa a 250 ml. (sol. B).

Cl: 50 ml. de sol. A — 20 ml. NO_2Ag 0,1 N — 9,00 ml. SCNK 0,11167 N=24,48% de Cl.

50 ml. de sol. A — 20 ml. NO_2Ag 0,1 N — 9,00 ml. SCNK 0,11167 N=24,48% de Cl.

Pb: 50 ml. sol. B dieron 0,3360 g. CrO_4Pb =74,72% Pb.

50 ml. sol. B dieron 0,3368 g. CrO_4Pb =74,90% de Pb.

ENSAYO NUM. 39.—**La reacción entre cloruro de acetilo el tetracloruro de titanio y los nitratos hidratados de manganeso, cobalto, níquel y cadmio.**

Los nitratos hidratados pulverizados, se tratan en primer lugar con cloruro de acetilo y luego se añade el tetracloruro de titanio. En todos los casos el tratamiento se realiza a temperatura ambiente, calentándose la última hora de la reacción para lograr la total expulsión de los gases producidos.

La tabla 41 resume los resultados analíticos.

El sólido obtenido en el caso del Ni se lava con cloroformo anhidro (por repeticiones de lavado o por tratamiento en un Soxlet) lográndose una variación sustancial de la composición.

ENSAYO NUM. 40.—**La reacción entre el cloruro de acetilo, el tetracloruro de titanio y el ácido acético glacial.**

La reacción se lleva a cabo en el aparato figura 1, añadiendo poco a poco el tetracloruro de titanio sobre el cloruro de acetilo, produciéndose una solución amarilla; a continuación se añade el ácido acético glacial, que provoca abundante reacción y burbujeo, pero sin formación de precipitado alguno. Se calienta con lo que el color se va intensificando y oscureciendo. Después de una noche en reposo se forma una gran masa cristalizada, rojo-amarilla, con cristales de gran tamaño.

TABLA 41

	% Cl	% Ti	% Mc	% C	% H	Fórmula del sólido
Mn	17,80	22,18	5,84	—	—	$Cl_{4,72}Ti_{4,36}Mn_{1,00}$
Co	28,18	18,42	8,52	14,90	3,10	$Cl_{3,49}Ti_{2,70}AcH_{4,30}Co_{1,00}$
Ni	22,05	19,61	16,59	14,20	2,80	$Cl_{2,20}Ti_{1,45}AcH_{2,10}Ni_{1,00}$
Cd	24,07	12,27	16,60	—	—	$Cl_{4,60}Ti_{1,73}Cd_{1,00}$

Se filtra fuera del contacto de la humedad del ambiente y se pasa abundante corriente de aire seco.

El sólido obtenido es insoluble en cloroformo y xilol anhidros, pero soluble en éter etílico, con color amarillo.

Experiencia LXIII.—Tiempo de reacción: 14 horas. Temperatura: ambiente y la media hora final a reflujo.

Empleado: $\text{ClCOCH}_3=25$ ml.; $\text{Cl}_4\text{Ti}=10$ ml.; $\text{CH}_3\text{COOH}=15$ ml.

Análisis del sólido: 3,80712 g. se disuelven en solución diluída de NaOH en matraz esmerilado con tapón para evitar las pérdidas del cloruro de hidrógeno que se forma y se enrasa a 250 ml.

Cl: 10 ml. — NO_3Ag 0,1 N — 4,20 ml. SCNK 0,11302 N=47,17% de Cl.

10 ml. — 25 ml. NO_3Ag 0,1 N — 4,20 ml. SCNK 0,11302 N=47,17% de Cl.

Ti: 50 ml. dieron 0,2048 g. $\text{TiO}_2=16,12\%$ de Ti.

50 ml. dieron 0,2012 g. $\text{TiO}_2=15,84\%$ de Ti.

Determinación de materia orgánica:

C=16,42% H=2,16%

La cantidad de ácido acético a partir del contenido en carbono, es 41,05% ya partir del hidrógeno 32,40%. En cambio expresado en anhídrido acético es a partir del carbono 34,89% y a partir del hidrógeno 36,72%

La relación atómica C:H es en el ácido acético 0,5:1 y en el anhídrido acético 0,666:1, más de acuerdo con la relación hallada en el caso en que tratamos que asciende a 0,633:1.

En el estudio de las reacciones con cloruro de acetilo de los nitratos de Li, Na, K·NH₄, Sr, Ba, Ag, Zn, Cd, Hg (I) y Hg (II), Pb, Mn, Co, Ni, Al, La, Ga, Bi y Fe (III) hemos establecido las siguientes

CONCLUSIONES

1.^a Todas las sales anhidras, con excepción de los nitratos de estroncio y bario, reaccionan para dar el correspondiente cloruro anhidro y nitrato de acetilo que se descompone formando (CH₃CO)₂O y desprendiendo cloro y óxidos de nitrógeno.

2.^a Los nitratos anhidros de estroncio y bario reaccionan muy lentamente y la velocidad del ataque puede acelerarse si se añaden al cloruro de acetilo, agentes formadores de complejos como CH₃COOH y (CH₃CO)₂O, entre otros.

3.^a Los nitratos hidratados de cationes divalentes dan el correspondiente cloruro más o menos solvatados con ácido acético. Con nitrato de cinc se obtiene una disolución homogénea debido a la solubilidad del cloruro.

4.^a Los nitratos de Hg (I) y Hg (II) dan lugar al mismo producto final: Cl₂Hg pues el ión Hg₂⁺⁺ es oxidado por el cloro que se forma en la descomposición del nitrato de acetilo.

5.^a Los nitratos hidratados de aluminio y lantano forman cloroacetatos. Hemos aislado los compuestos



que no han sido descritos en la literatura.

6.^a Los nitratos hidratados de Ga, Bi y Fe reaccionan dando disoluciones homogéneas.

7.^a Se determina que el mecanismo de la descomposición del nitrato de acetilo conduce a la formación de cloruro de nitrilo, como intermedio, completamente dissociado en cloro y dióxido de nitrógeno. Esto permite, además, la interpretación del poder de cloración y nitración anómalos de ClNO₂ frente a compuestos orgánicos aromáticos.

8.^a La acción de disoluciones de TiCl_4 en ClCOCH_3 sobre los nitratos anhidros de K, NH_4 , y Pb lleva respectivamente, a la formación de $[\text{TiCl}_5] \text{K}$, $[\text{TiCl}_6] (\text{NH}_4)_2$ y Cl_2Pb .

9.^a Con nitratos hidratados en presencia de TiCl_4 se obtienen mezclas complejas debido a la formación simultánea de TiO_2 y de $\text{TiCl}_4 \cdot \text{O}(\text{OC} \cdot \text{CH}_3)_2$ procedentes de las reacciones del Cl_4Ti con el agua de cristalización y con el $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{O}$ formado en la reacción del nitrato con cloruro de acetilo.

10.^a Como consecuencia del estudio experimental que lleva a la anterior conclusión, hemos preparado el compuesto $\text{TiCl}_4 \cdot \text{O}(\text{OC} \cdot \text{CH}_3)_2$ que no aparece descrito en la bibliografía consultada.

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. W. WAIT, PH. S. GENTILE y E. P. HELVENSTON.—*J. Am. Chem. Soc.* 77, 2752 (1955).
- (2) R. USON y E. GOZÁLEZ.—*Rev. Acad. Ciencias Zaragoza*, XII, 9, (1957). Tesis de E. González.
- (3) R. USON y A. VITALLER.—*Rev. Fac. Ciencias Oviedo*, núm. 1/2, (1961). Tesis de A. Vitaller.
- (4) R. CH. PAUL, D. SINGH y S. S. SHANDU.—*J. Chem. Soc. (London)* 315 (1959).
- (5) N. V. SIDGWICK.—*The Chemical Elements and their Compounds*, Claredon Press (1950) I, pág. 276.
- (6) T. C. WADDINGTON.—*Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Academic Press, I, pág. 201 (1959).
- (7) DESCUDÉ.—*Compt. rend.* 132, 1129; A. ch. 7, 29, 497. *Beilstein Handbuch*, Bd. 2, pág. 174. 4.^a ed. Berlín (1918).
- (8) V. GRIGNARD.—*Traité de Chimie Organique*. V, pág. 978 Masson et Cie., Paris (1937).
- (9) *Beilstein Handbuch*, Bd. I, pág. 638, 4.^a ed. Berlín (1918).
- (10) A. W. DAVIDSON y W. CHAPPEL.—*J. Am. Chem. Soc.* 61, 2164/7 (1939). *Gmelins Handbuch*, 32, (erg. bd.) pág. 272. 8.^a ed. Weinheim (1956).
- (11) G. REDDELIEN.—*Lieb. Ann.* 388, 165/99 (1912). *Gmelins Handbuch*, 32, (erg. Bd.) pág. 872. 8.^a ed. Weinheim (1956).
- (12) N. V. SIDGWICK.—*The Chemical Elements and their Compounds*, Claredon Press, II, pág. 1390 (1950).
- (13) J. WALKER y A. SPENCER.—*J. Chem. Soc.* 85, 1108 (1904) *Gmelins Handbuch*. 35, B, Lfrg. 1, pág. 215. 8.^a ed. (1956).
- (14) A. F. DOBRYANSKII y A. P. SIVERTSEV. *J. Gem. Chem. (USSR)* 17, 907/12 (1947). C. A. 42, 1562 d (1948).
- (15) A. P. SIVERTSEV.—*Vestnik Leningrad Uni.* 2, No. 8, 94/9 (1947). C. A. 42, 2577i (1948).
- (16) H. FUNK y J. SCHROMÜLLER.—*Z. anorg. Chem.* 199, 93/6, (1931). C. A. 25, 5861 (1931).
- (17) A. BENRATH.—*J. pr. Ch.* 2, 72, 233 (1905). *Gmelins Handbuch* 35, B, Lfrg. 1, pág. 215. 8.^a ed. (1956).
- (18) J. BOESEKEN y F. M. CLUWEN.—*Rev. Trav. Chim.* 31, 368. (1912). *Gmelins Handbuch* 35, B, Lfrg. 1, pág. 215. 8.^aed. (1956).

- (19) G. B. FRANKFORTER y W. KRITCHEVSKY.—*J. Am. Chem. Soc.* 36, 1526 (1914). Gmelins H. 35, B, Lfrg. 1, pág. 215, 8.ª ed. (1956).
- (20) J. BOESSEKEN.—*Rev. Trav. Chim.* 20, 104 (1901). Gmelins Handbuch 35, B, Lfrg. 1, pág. 215, 8.ª ed. (1956).
- (21) N. N. GREENWOOD y K. WADE. *J. Chem. Soc.* 1527 (1956).
- (22) R. CH. PAUL, D. SINGH y S. S. SHANDU.—*J. Chem. Soc.* 320 (1959).
- (23) H. SCHMIDT, I. WITTKOPF y G. JANDER.—*Z. anorg. Chem.* 256, 113/24 (1948). C. A. 43, 2876f (1949).
- (24) H. FUNK y M. DEMMEL.—*Z. anorg. Chem.* 227, 94/102, (1936). C. A. 30, 4422 (1936).
- (25) F. FEIGL.—*Análisis cualitativo mediante reacciones a la gota*, pág. 239, Paraninfo, Madrid (1949).
- (26) C. C. PRICE y C. A. SEARS.—*J. Am. Chem. Soc.* 75, 3276 (1953).
- (27) GILLESPIE y MILLEN.—*Quart. Rev.* 2, 277 (1948).
- (28) F. P. GINTZ, D. R. GODDARD y M. J. COLLIS. *J. Chem. Soc.* 438 (1958).
- (29) International Critical Tables 6, 143 (1929).
- (30) G. CHARLOT y B. TREMILLON.—*Les reactions chimiques dans les solvants et les sels fondus*, pág. 460, Gauthiers Villars, Ed. Paris (1963).
- (31) F. J. GARRICK.—*Phil. Mag.* 7, 14, 914 (1932).
- (32) P. PASCAL.—*Traité de Chimie Mineral*, pág. 78, IX, Masson et Cie, Paris (1961).
- (33) A. BERTRAND.—*Bl. Soc. Chim.* 2, 33, 252 (1880). Gmelins Handbuch 41, pág. 371, 8.ª ed. (1956).
- (34) K. C. PANDO y R. C. MEHROTRA.—*J. prak. Chem.* (4) 5, 101/4, (1957). C. A. 52, 15319c (1958).
- (35) D. DOUNE y J. M. O'SHANGHNESS.—(to National Lead Co.) U.S. 2, 898, 357, Aug. 4 (1959). C. A. 53, 20721e (1959).
- (36) R. N. KAPOOR, K. C. PANDE y R. C. MEHROTRA.—*J. Indian Chem. Soc.* 35, 157/60 (1958). C. A. 53, 11080a (1959).
- (37) N. A. PUSCHIN.—*Z. anorg. Chem.* 233, 41/6 (1937). Gmelins Handbuch 20, pág. 285 (erg. bd.) 8.ª ed. (1960).
- (38) F. BURRIEL, F. LUCENA y S. ARRIBAS.—*Química Analítica Cualitativa*, pág. 471, Paraninfo, Madrid (1957).
- (39) F. BERMEJO.—*Tratado de Química Analítica Cuantitativa*, página 471, Santiago de Compostela (1958).
- (40) *Ib.*, pág. 295.
- (41) *Ib.*, pág. 697.
- (42) R. BELCHER y C. L. WILSON.—*New Methods in Analytical Chemistry*, pág. 246, Chapman and Hall.
- (43) F. BERMEJO.—*Ob. cit.*, pág. 247.
- (44) F. P. TREADWELL.—*Tratado de Química Analítica Cuantitativa* pág. 143, Marin, Barcelona (1940).

- (45) G. CHARLOT.—*Analyse Cuantitative Minerale*, pág. 865. Masson et Cie. Paris (1961).
- (46) BERL-LUNGE-D'ANS.—*Métodos de Análisis Químico Industrial*, pág. 577. II. 2.^a parte, Labor. Barcelona (1949).
- (47) F. BERMEJO y A. P. BOUZA.—*Aplicaciones analíticas del AEDT y similares*, pág. 370, Santiago de Compostela (1960).
- (48) F. BERMEJO.—*Ob. cit.*, pág. 258.
- (49) F. BERMEJO.—*Ob. cit.*, pág. 263.
- (50) R. B. RASHBROOK.—*The Analyst* 87, 826/7 (1962).
- (51) C. L. WILSON y D. W. WILSON.—*Comprehensive Analytical Chemistry*, pág. 452, Vol. Ic. Elsevier (1962).
- (52) F. P. TREADWELL.—*Ob. cit.*, pág. 103.
- (53) G. BRAUER.—*Química Inorgánica Preparativa*, pág. 317, Reverté, Barcelona (1958).
- (54) H. T. CLARKE.—*Manual de Análisis Orgánico*, pág. 9, Marín, Barcelona (1945).
- (55) GATTERMANN-WIELAND.—*Prácticas de Química Orgánica*, pág. 57, Marín, Barcelona (1927).
- (56) F. FEIGL.—*Ob. cit.*, pág. 378.
- (57) G. BRAUER.—*Ob. cit.*, pág. 304.
- (58) F. BERMEJO.—*Ob. cit.*, pág. 325.

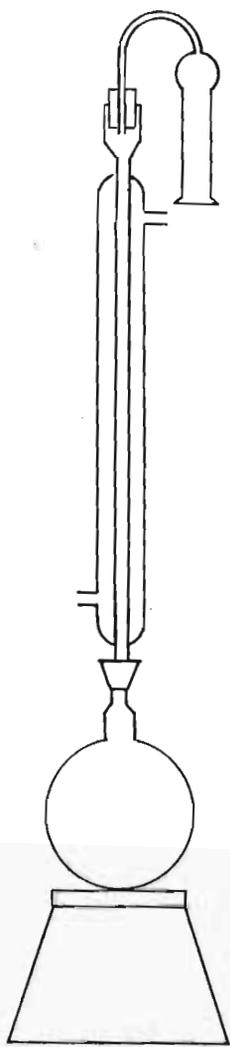


Fig. 1

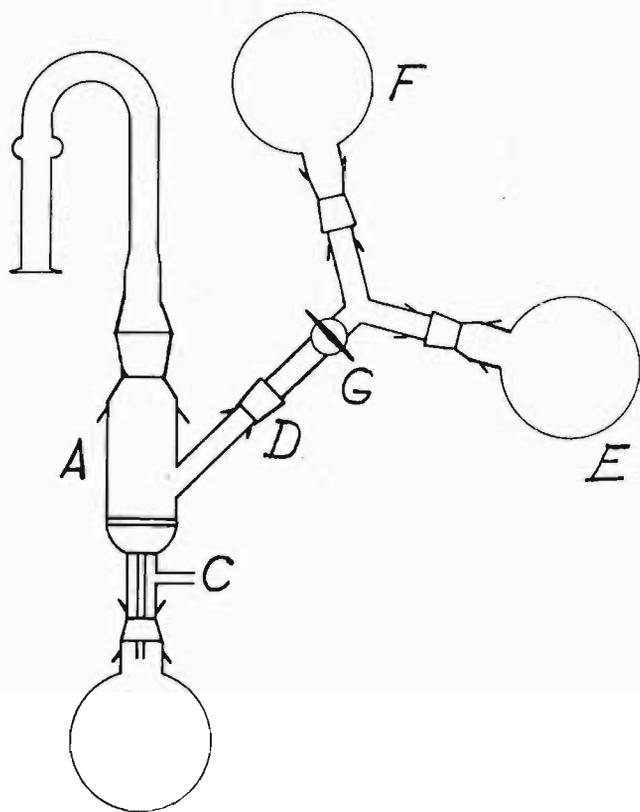


Fig. 2

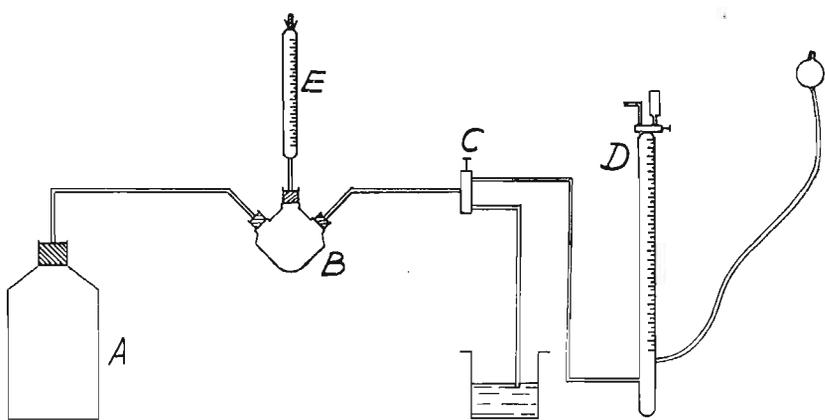


Fig. 3

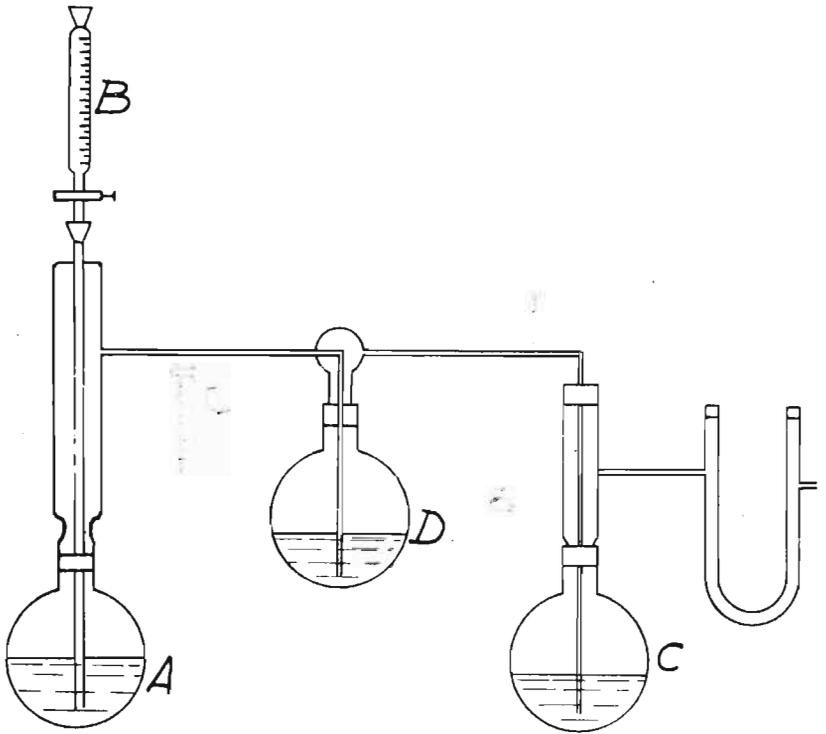


Fig. 4

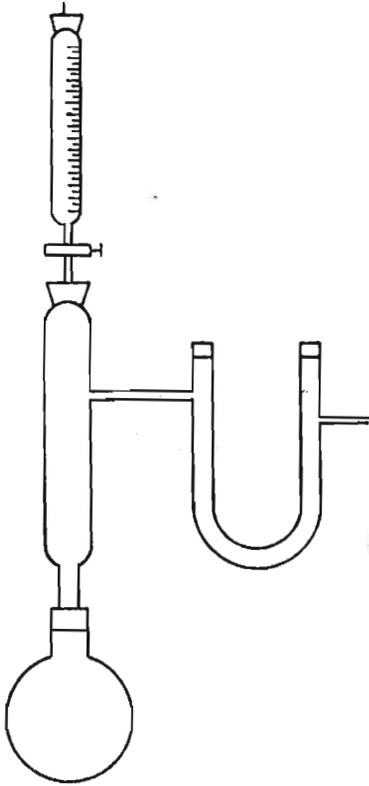


Fig. 5

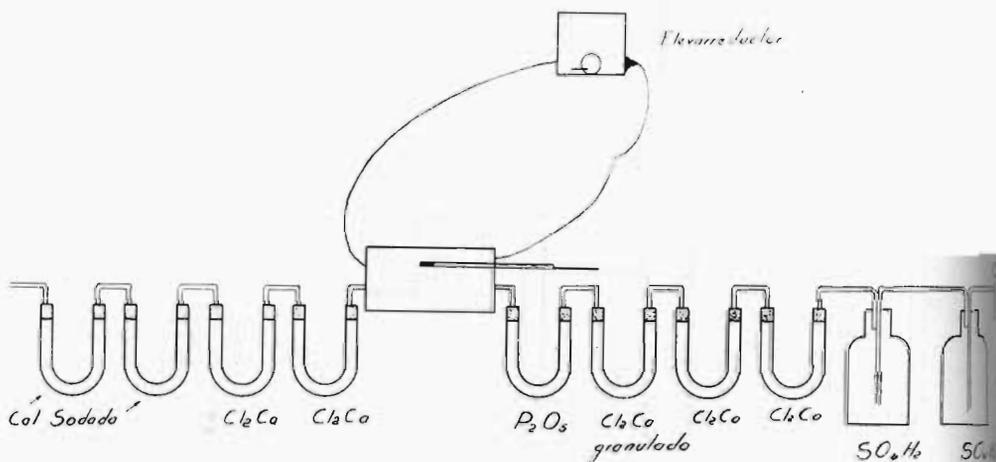


Fig. 6

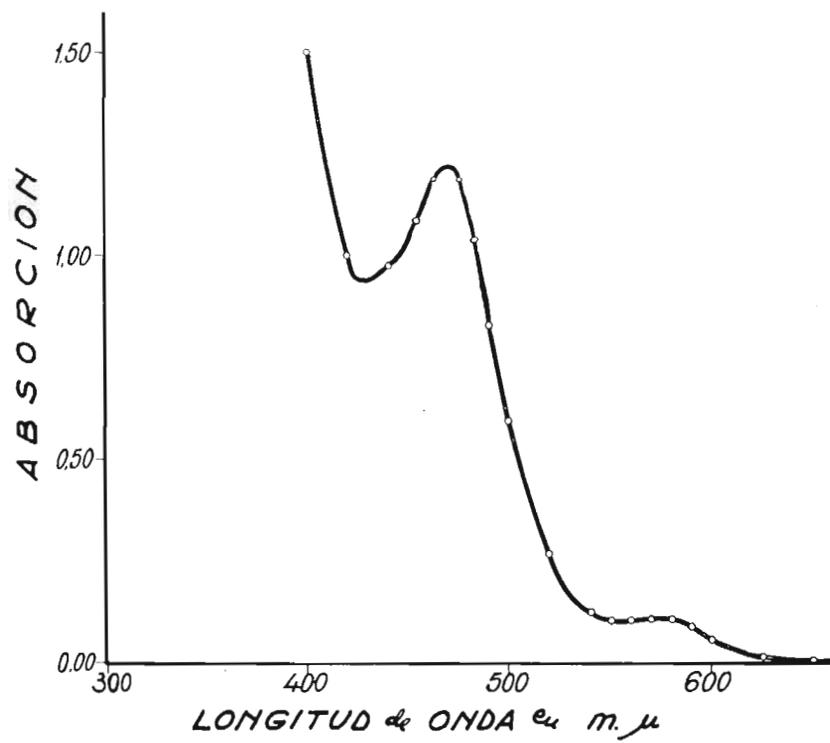


Fig. 7

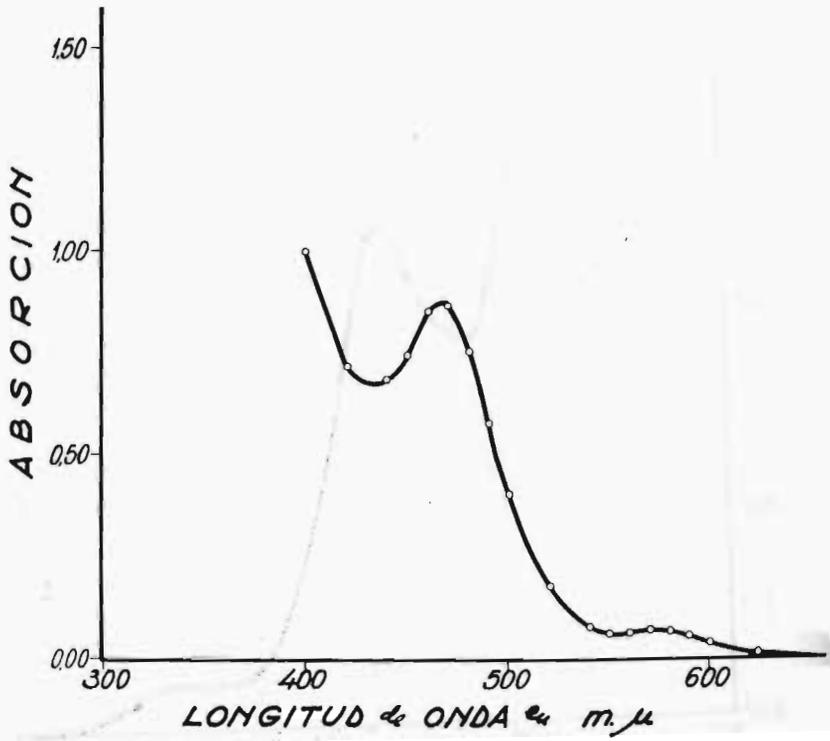


Fig. 8

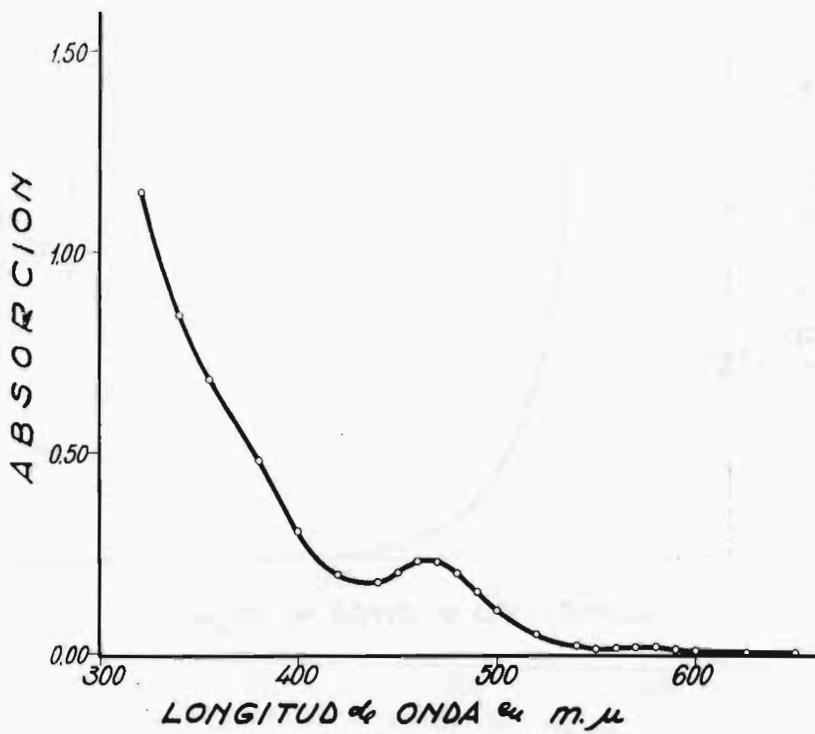


Fig. 9

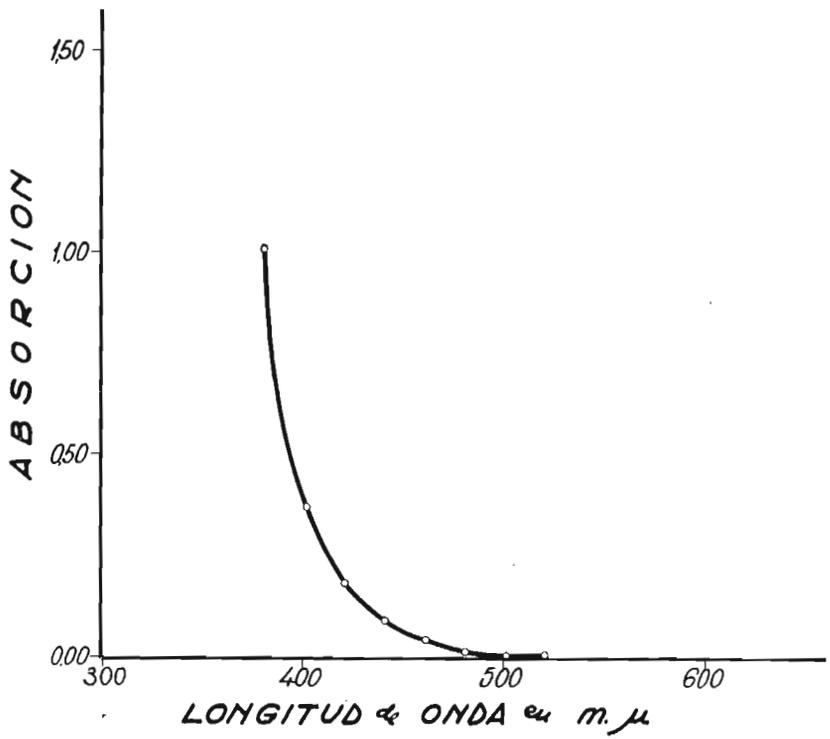


Fig. 10

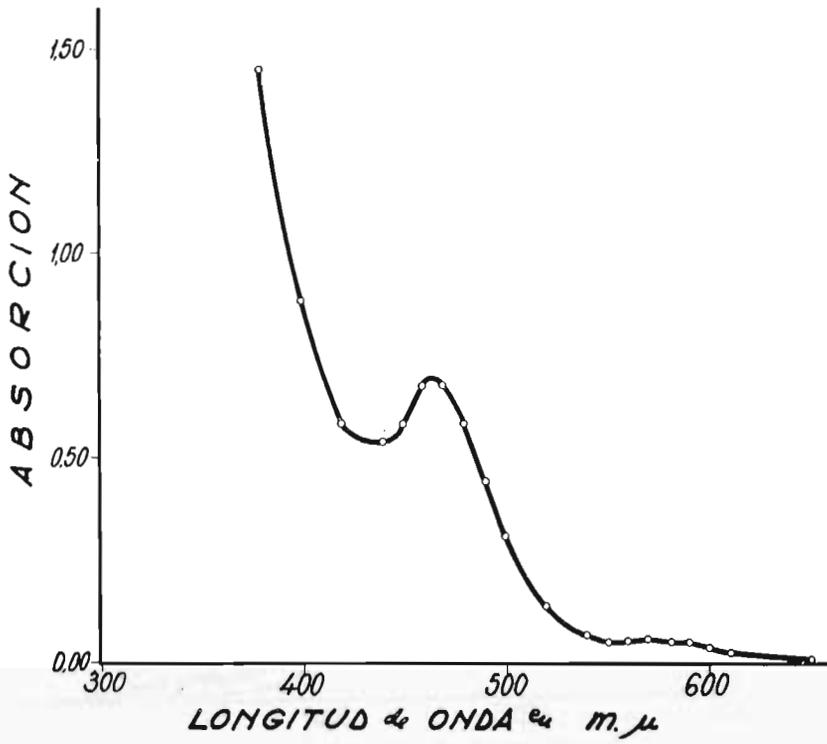


Fig. 11

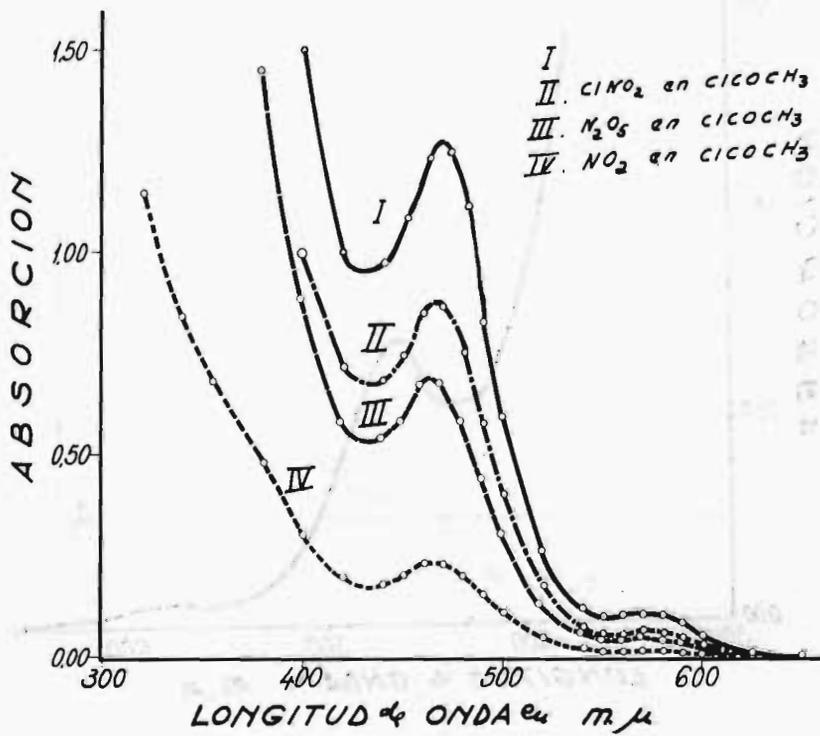


Fig. 12

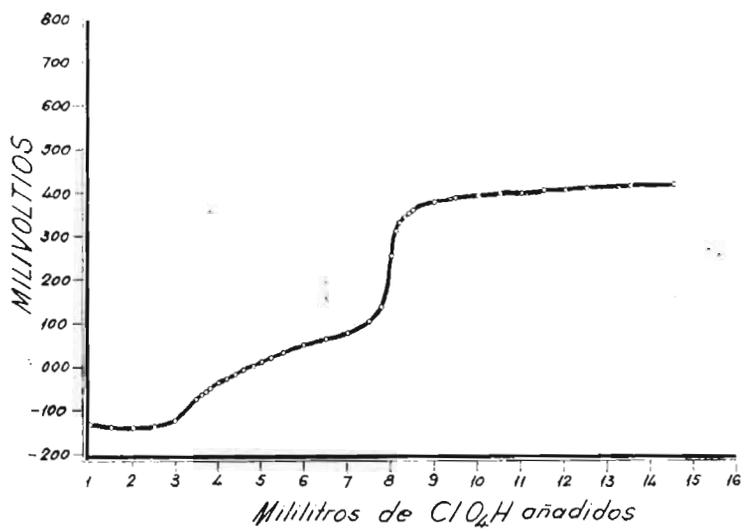


Fig. 13

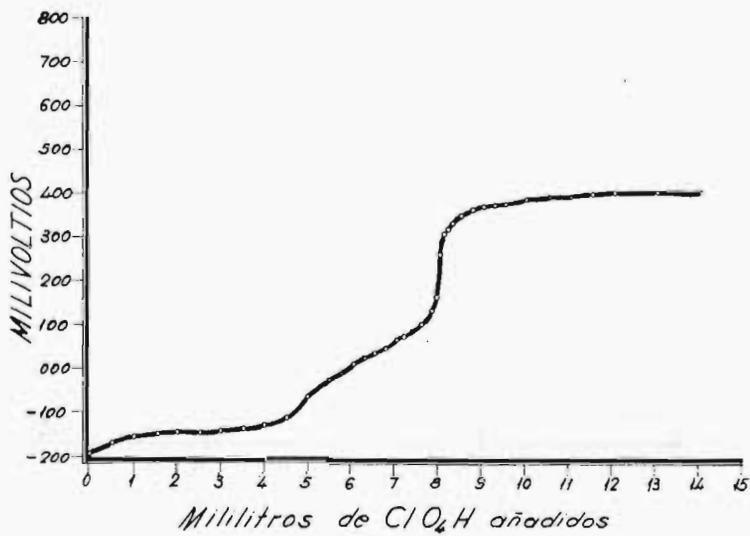


Fig. 14

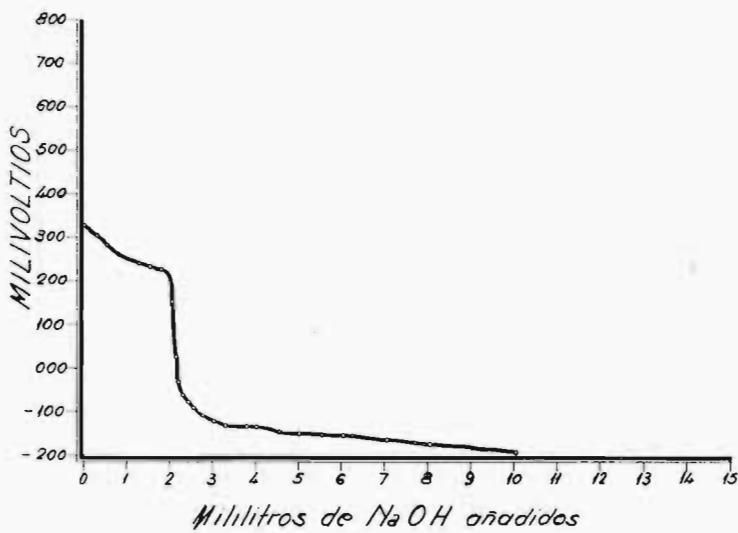


Fig. 15

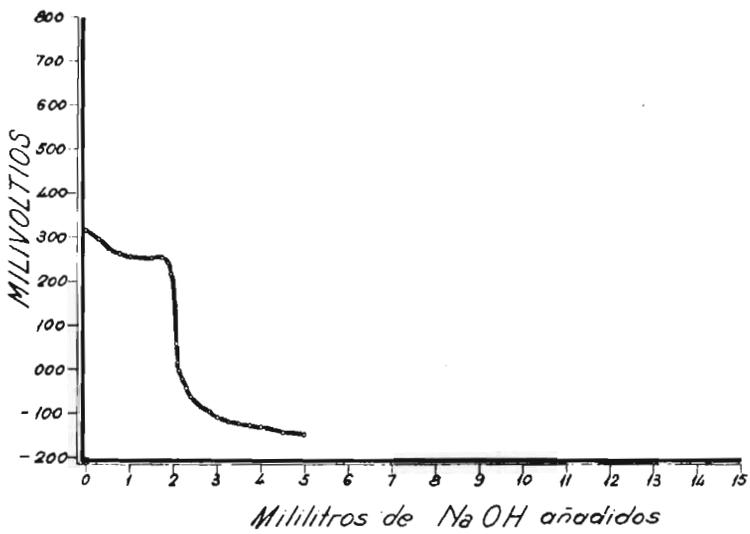


Fig. 16

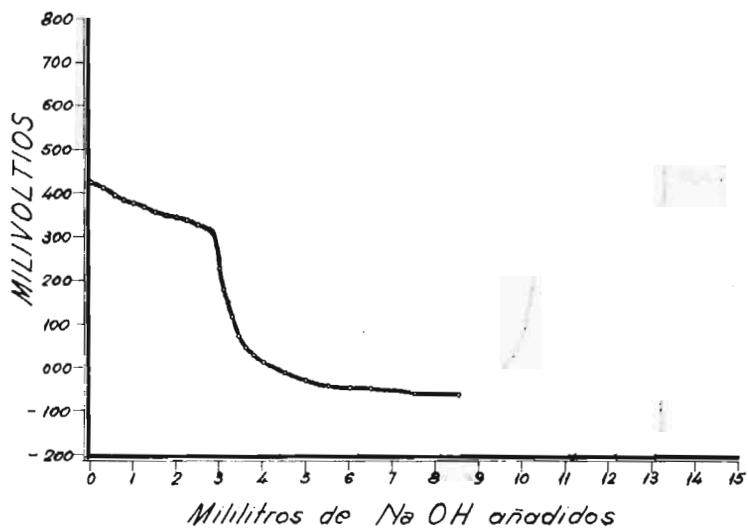


Fig. 17

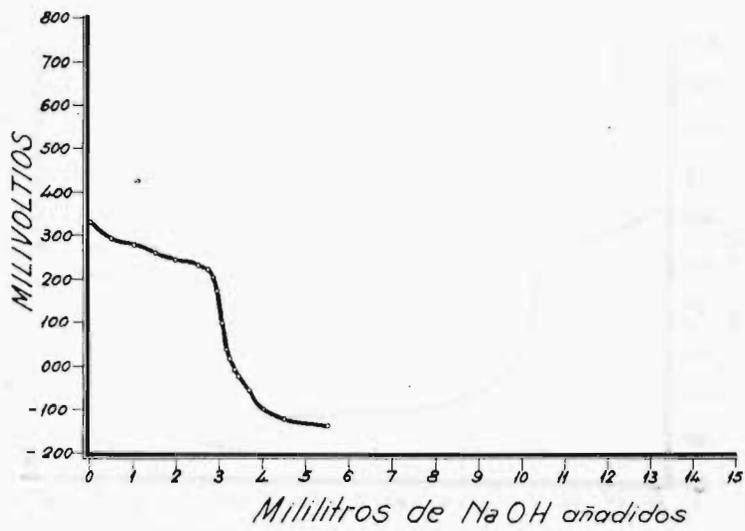


Fig. 18

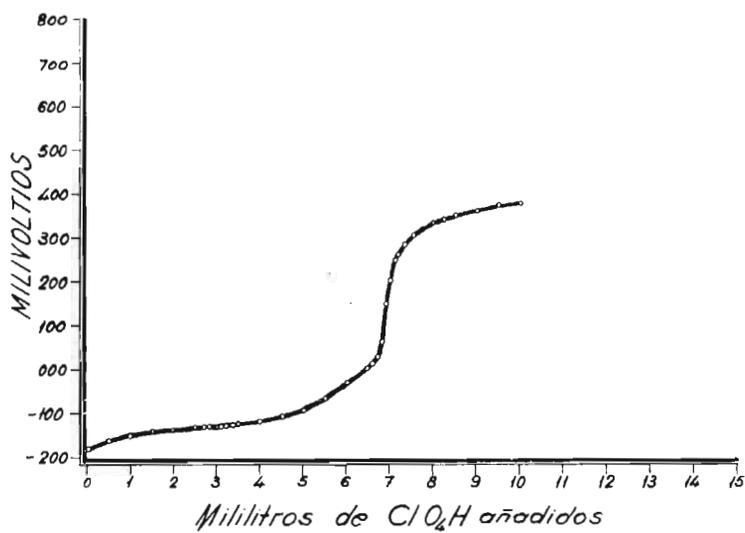


Fig. 19

El presente trabajo constituye la Tesis Doctoral del autor, efectuada bajo la dirección del Catedrático de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo, Dr. Rafael Usón Lacal, y que fue presentada el día 8 de junio de 1964 ante el siguiente Tribunal:

Presidente:

Prof. Dr. José Virgili Vinadé.

Vocales:

Prof. Dr. Juan Martín Sauras.

Prof. Dr. Maximiliano Gutiérrez de Celis.

Prof. Dr. Siro Arribas Jimeno.

Secretario:

Prof. Dr. Rafael Usón Lacal.

habiendo obtenido por unanimidad la calificación de "Sobresaliente cum laude".