

Deshidratación de los sulfatos de cinc y de cadmio con 2,2-dimetoxipropano y estudio de la acción del amoniaco y etielendiamina sobre las especies obtenidas

POR

FRANCISCO MONSERRAT BERNAL

INTRODUCCION

Consultados los trabajos de Franz (1), G. Acerete y R. Uson (2), Erley (3), Starke (4), Meek, Drago y Piper (5) y H. Echt (6), sobre la deshidratación de sales minerales con un acetal, 2,2-dimetoxipropano, se comenzó en este laboratorio un estudio de la deshidratación del alumbre de potasio $\text{Al}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (7) y se vió la posibilidad de obtención de nuevas especies hasta ahora no obtenidas por otros procedimientos de deshidratación, como los efectuados térmicamente o por métodos de presiones reducidas. También, como es lógico, se obtuvieron especies ya conocidas, pero por un nuevo camino, es decir, mediante el empleo de la técnica de acetales.

También se inició un estudio con una sustancia que tuviese gran proporción de agua en su molécula. La sustancia escogida fue el "borax" $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Con esta sustancia se iniciaron ensayos acerca de su deshidratación por medio del 2,2-dimetoxipropano y comprobamos, después de un mes dedicado a efectuar experiencias de deshidratación, que, en frío, no se observaba ningún cambio, es decir, no lográbamos retirar de su estructura ni una sola molécula de agua y, que en caliente, deshidratábamos una cierta cantidad de agua, pero que, en realidad, esta acción de deshidratación no



era debida en modo alguno a la acción del acetal, sino que era provocada porque la temperatura a la que efectuábamos el proceso de la deshidratación era igual a la que esta sustancia pierde una cierta cantidad de agua. Por lo tanto, la acción de deshidratación era debida a un proceso térmico, en lugar de una reacción directamente producida por el acetal.

Se formaron así tres equipos de trabajo, para efectuar un estudio a fondo de la deshidratación con acetal. Un equipo se dedicó, exclusivamente, al estudio de la acción del acetal con el alumbre de potasio, un segundo equipo dedicado a la acción de este acetal sobre determinados compuestos de níquel y de cobre, en especial sulfatos y cloruros de estos dos elementos que contienen en su estructura moléculas de agua. Y un tercer equipo dedicado al estudio de la acción de este mismo agente deshidratante sobre los sulfatos hidratados de cinc y de cadmio, que responden a las fórmulas $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$.

En los tres equipos de trabajo se ha tratado de conseguir especies de menor contenido en agua y a la vez la posibilidad de llegar al máximo estado de deshidratación, es decir, alcanzar la especie anhidra.

Entonces, lo que hemos pretendido, es aislar nuevos estados de hidratación, ya sean conocidos por otros procedimientos o bien desconocidos y, al mismo tiempo, obtener nuevas especies. Pues es lógico pensar que al haber dejado la especie con un contenido menor de moléculas de agua coordinadas, se podrían completar estos huecos con moléculas capaces de ser aceptadas mediante un proceso coordinativo.

Se intenta pues, en este trabajo, deshidratar parcial o totalmente las especies $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$. Posterior tratamiento de las especies obtenidas, incluyendo también el sulfato de mercurio (II), con amoníaco en fase gaseosa y en fase líquida. Y, finalmente, hemos tratado las especies deshidratadas, como también el sulfato de mercurio (II), con etilendiamina, en fase líquida, pero a dos temperaturas de contacto diferentes: por debajo de cero grados y en baño de vapor de agua alrededor de los cien grados centígrados.

PRINCIPALES HIDRATOS CONOCIDOS DE LOS SULFATOS DE CINCO Y DE CADMIO

Sulfatos de cinc hidratados:

- A) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.—(8).
- B) $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.—(9).
- C) $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.—(10)
- D) $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.—(11).

Sulfatos de cadmio hidratados:

- A) $\text{CdSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.— (12).
- B) $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$.—(13).
- C) $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.— (14).

DESCRIPCION DE LA TECNICA DE DESHIDRATACION

La reacción, que es un proceso heterogéneo, pues están puestos en contacto un sólido y un líquido, se efectúa del modo siguiente: Se toma una cantidad de muestra a deshidratar, pesada simplemente de manera aproximada, y se introduce en un matraz erlenmeyer de unos 50 mls. de capacidad (también hemos utilizado recipientes de doble capacidad). El peso que inicialmente introducíamos era de unos 5 a 8 grs. A continuación, y sirviéndonos de un pequeño embudo, vertíamos el acetal, hasta que el nivel del líquido dentro del erlenmeyer quedaba, aproximadamente, a un centímetro o dos de la boca del mismo. Seguidamente introducíamos un agitador. En nuestros primeros trabajos los agitadores estaban recubiertos de un material plástico, pero tuvimos que desecharlos, porque después de unas pocas experiencias el recubrimiento de plástico se disolvía por acción del acetal, dejando al descubierto el núcleo del agitador y nos impurificaba la muestra, sobre todo al efectuar los análisis del catión. Por este motivo hemos utilizado unos agitadores especiales, de acero inoxidable, que no son atacados por acción del acetal.

Entonces llevamos el matraz, con su contenido, a un agitador magnético. Una vez transcurrido el tiempo deseado para la experiencia de deshidratación, se apartó el matraz y procedíamos a la segunda parte del proceso, que consiste en separar la especie sólida que queremos analizar de la parte líquida. Ha sido aquí donde más experiencias se han tenido que repetir y tener que comprobar otras tantas, debido a que, inicialmente, el procedimiento utilizado para la separación consistía en filtrar por medio de un embudo de placa filtrante conectado a una bomba de vacío. Como es lógico, si la experiencia era de corta duración la parte sólida se encontraba en un estado de división mucho mayor que el tamaño del poro del embudo y entonces la filtración era muy rápida, y por ser el acetal una sustancia volátil rápidamente se evaporaba, con lo cual la especie sólida se ponía de inmediato en contacto con la atmósfera, cuyo contenido en humedad, bastante apreciable en estas latitudes, hacía que muestras idénticas nos diesen resultados completamente diferentes.

Se pensó entonces que se podría haber obtenido un hidrato inferior en contenido de agua al inicial, pero susceptible, en presencia de la humedad atmosférica, de regenerar el hidrato inicial.

Al llegar a este punto, vimos que lo más apropiado sería retirar de un modo lo más rápido posible los últimos indicios del líquido que pudiese contener la especie deshidratada y, a continuación, retirar por un procedimiento de arrastre, los últimos indicios de acetal, mediante una corriente de aire exenta de humedad.

Lo primero se consiguió vertiendo el contenido del matraz directamente sobre un microextractor, de modo que en escasos minutos la sustancia perdía casi todo el líquido; se ponía entonces, en un embudo de placa porosa, que estaba conectado a una bomba de vacío, y se tapaba el embudo con un tapón de goma, con comunicación a dos frascos lavadores que contenían sulfúrico concentrado. Al cabo de una hora la muestra se encontraba en condiciones de ser analizada o guardada en un recipiente adecuado, exento de humedad.

El proceso hasta ahora descrito corresponde a la deshidratación en condiciones ambientales, oscilando la temperatura entre los 18 a 25° C, temperatura ambiente dentro del laboratorio. Cuando hemos utilizado temperaturas más elevadas para efectuar este proceso, recurrimos al procedimiento que a continuación se detalla.

Se acopla al matraz erlenmeyer una pieza esmerilada con tubuladura lateral, introduciendo en la boca vertical un termómetro para medir la temperatura a la que se está produciendo el proceso de deshidratación. En la rama lateral conectamos un refrigerante, para evitar la posible pérdida de acetal. Como nunca hemos efectuado procesos de deshidratación por encima de los 80° C, ya que los baños utilizados han sido de agua, procurando siempre regular la temperatura que nos suministra las resistencias del agitador, para que la temperatura interior del matraz no sobrepase los 80° C, hemos mantenido tapado el extremo superior del refrigerante con un tapón de plástico, de manera que si el aumento de presión dentro del sistema alcanzaba valores demasiado elevados pudiera fácilmente saltar este tapón.

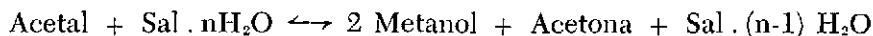
También se realizaron estos procesos de deshidratación a temperaturas superiores a los 30° C con un termostato, pero por no poder efectuar una agitación constante, aunque se agitaba el matraz manualmente durante periodos de tiempo de veinte minutos, los resultados obtenidos, por la causa antes dicha de una agitación bastante irregular, nos dieron valores muy dispares y no logramos, por este procedimiento, que muestras en las mismas condiciones de concentración y temperatura dieran resultados análogos.

Una vez concluída la deshidratación, nos encontramos en condiciones de proceder a su análisis cuantitativo. Al comienzo de estos trabajos, la muestra pasaba sin pérdida de tiempo a ser analizada. Pero más adelante, al efectuar estas experiencias en series, nos fue más cómodo efectuar los análisis una vez acabada la serie.

Para evitar que pudieran contener humedad, cada experiencia de una serie se guardaba en un pequeño frasco de vidrio, cuyo tapón de goma una vez bien ajustado, se parafinaba y se introducía en un desecador conteniendo ácido sulfúrico concentrado.

CONSIDERACIONES DE LOS FACTORES CON INFLUENCIA EN LA DESHIDRATACION

Según Erley (3), la reacción de deshidratación aplicada a un hidrato del tipo que nos ocupa es



Como podemos observar, cada molécula de acetal reacciona con una molécula de agua, para dar dos moléculas de metanol y una de acetona, y queda la sal con una molécula de agua menos que inicialmente tenía.

Concretando, podemos decir que los principales factores que tendrán influencia en la reacción van a ser, fundamentalmente, la concentración y la temperatura. También van a intervenir otros factores físicos de las dos especies a reaccionar: por parte de la especie sólida, el hidrato, influirá el estado de división de este compuesto, y por parte de la especie en fase líquida, debemos considerar la pureza de la misma.

Independientemente de estos factores que hasta ahora hemos considerado, también debemos tener en cuenta el tiempo de contacto de ambas especies y la agitación a que ha estado sometido el proceso. Vamos a estudiar, uno por uno, estos factores.

TEMPERATURA

El proceso de deshidratación es exotérmico, por tanto, no nos interesará elevar demasiado la temperatura, debido a que la reacción transcurrirá de derecha a izquierda. Pero, por otro lado, al elevar la temperatura alrededor de los 80° C estos hidratos, sobre todo el de cinc, espontáneamente comienza a perder moléculas de agua, agua que necesariamente reaccionará con el acetal. Es por este motivo por lo que hemos efectuado experiencias entre los 18 a 25° C, temperatura ambiente en el laboratorio, y alrededor de los 80° C para comprobar el efecto producido en la reacción por estas dos acciones discrepantes.

CONCENTRACION

Como hemos visto, por cada mol de acetal sustraemos una molécula de agua del hidrato, por lo tanto necesitaremos, como mínimo, el mismo

número de moléculas de acetal que moléculas de agua contenga el hidrato.

Por ser un proceso sometido a las condiciones de un equilibrio, al aumentar la concentración de una de las sustancias del primer miembro favorecemos la reacción. Además, en los trabajos consultados en la bibliografía se aconseja trabajar, por lo menos, con cinco o más veces en peso de acetal que de la sustancia a deshidratar. Nosotros, hemos trabajado dentro de estos límites.

ESTADO DE DIVISION DEL HIDRATO

Inicialmente comenzamos a efectuar las deshidrataciones con el estado de división del hidrato según se sacaba del frasco, siempre teniendo la precaución, claro está, de triturar las porciones que se encontraban aglomeradas. Después cuando profundizamos en el estudio de la deshidratación, trituramos las muestras al máximo en un mortero de ágata, y comprobamos que al analizar las experiencias de las series realizadas de esta forma, los resultados cuantitativos obtenidos se acercaban con mucha aproximación al valor porcentual de un hidrato definido, ocurriéndonos al contrario en los análisis realizados con las muestras obtenidas en las experiencias en las que no se ha llegado al máximo grado de trituración, que nos daban casi siempre, unos valores intermedios entre dos hidratos definidos.

Así, pues, decidimos dejar constante este factor, es decir, que todas las experiencias cuyos valores serán reflejados en la parte experimental de este trabajo han sido efectuadas con el máximo estado de división que hemos podido lograr en el laboratorio.

PUREZA DEL REACTIVO DESHIDRATANTE

El reactivo deshidratante utilizado, 2,2-dimetoxipropano, nos ha sido proporcionado por la casa Fluka, con gran garantía respecto a él, caracterizado como reactivo análisis.

Este producto ha sido utilizado de tres formas diferentes dentro de nuestro equipo de trabajo:

a) *Completamente puro.* De esta forma se han realizado con los dos hidratos, de cinc y de cadmio, un gran número de series de cinco a siete experiencias cada una. Concretamente para el sulfato de cinc, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, cuatro series a temperatura ambiente y tres a $80^\circ C$; y para el sulfato de cadmio, $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$, cinco a temperatura ambiente y tres a $80^\circ C$.

b) *Recuperado.* Para utilizar la parte líquida que queda una vez efectuada la experiencia con acetal puro, hemos destilado este líquido que

está compuesto por metanol-acetona y el exceso de acetal que no ha intervenido en el proceso. La destilación se ha efectuado a presión normal, separando las distintas fracciones de acetona, metanol y metoxipropeno, pues, como se indica en el trabajo de Erley (3), el 2,2-dimetoxipropeno al ser destilado bajo presión normal se descompone para dar 2-metoxipropeno y metanol. De esta fracción destilada hemos realizado dos series para cada hidrato.

c) *Con acetal puro + acetona en proporción 1:1 en peso.* Hemos querido comprobar así, que efectivamente, de esta forma la cantidad de producto deshidratado debería contener mayor proporción de agua que una experiencia realizada con acetal puro en las mismas condiciones. Lógicamente, debe ocurrir este hecho, ya que en el equilibrio, al aumentar las concentraciones de los productos de reacción, este transcurrirá en el sentido de anular esta acción. De esta forma hemos realizado solamente una serie para cada hidrato.

AGITACION

Los primeros ensayos de deshidratación fueron realizados, simplemente, poniendo en contacto, en un matraz, la cantidad del hidrato correspondiente con el acetal y se agitaba manualmente a intervalos de tiempo. Los análisis de estas muestras así deshidratadas pusieron de manifiesto que, de este modo, las especies deshidratadas correspondían más que a un compuesto definido a una mezcla heterogénea, cuya composición centesimal, determinada por medios experimentales, daba en realidad, un valor medio de la mezcla de los hidratos obtenidos.

A la vista de estos resultados se pensó que una agitación continuada del proceso nos daría hidratos cuya composición fuese definida. Así, pues, los resultados reflejados en la parte experimental son todos de muestras en cuyo proceso de deshidratación han sido sometidos a agitación durante todo el tiempo que ha estado en contacto el acetal con la muestra a deshidratar.

TIEMPO DEL CONTACTO

En una reacción o sistema que está implicado un equilibrio químico, el tiempo de reacción, en nuestro caso llamado tiempo de contacto, puede influir, siempre que no se haya alcanzado el equilibrio, en el sentido de que a mayor tiempo de contacto, mayor será la cantidad formada de los productos de reacción.

Llegará un momento en el que se alcanza el equilibrio y por más tiem-

po que mantengamos en contacto las especies, prácticamente los productos resultantes se mantienen constantes. En nuestras experiencias, este será el tiempo óptimo para lograr el máximo de deshidratación.

Para ambos sulfatos hidratados de cinc y de cadmio, hemos realizado experiencias de: 1, 3, 6, 12, 24, 48 y 96 horas.

METODOS DE CONTROL ANALITICO DE LAS ESPECIES OBTENIDAS

Los sulfatos de cinc y de cadmio con un determinado número de moléculas de agua son las especies que hemos de analizar cuantitativamente en el estudio de la deshidratación llevado a cabo.

La determinación de cinc y cadmio la hemos realizado, indistintamente, por complexometría (15) y polarografía (16); la de sulfatos, por gravimetría (17). El número de moléculas de agua se ha deducido de las pérdidas por el calor, bien sea a la llama o bien en la estufa.

PARTE EXPERIMENTAL

SERIES DE DESHIDRATACION DEL $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ y $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$
CON 2,2-DIMETOXIPROPANO A TEMPERATURA DE 18-20° C*Sulfato de cinc*

Tiempo de contacto y agitación en horas	Especie obtenida
1	$ZnSO_4 \cdot 4H_2O$
3	$ZnSO_4 \cdot 2H_2O$
6	$ZnSO_4 \cdot H_2O$
12	Intermedia entre $ZnSO_4 \cdot H_2O$ y $ZnSO_4$
24	" " " " "
48	" " " " "
96	" " " " "

Sulfato de cadmio

Tiempo de contacto y agitación en horas	Especie obtenida
1	Intermedia entre $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ y $CdSO_4 \cdot 7/3H_2O$
3	$CdSO_4 \cdot 7/3H_2O$
6	$CdSO_4 \cdot 7/3H_2O$
12	$CdSO_4 \cdot 6/3H_2O$
24	$CdSO_4 \cdot 2/3H_2O$
48	Intermedia entre $CdSO_4 \cdot 2/3H_2O$ y $CdSO_4 \cdot 1/3H_2O$
96	" " " "

SERIES DE DESHIDRATACION DEL $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ y $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$
CON 2,2-DIMETOXIPROPANO A TEMPERATURA DE 75-80° C*Sulfato de cinc*

Tiempo de contacto y agitación en horas	Especie obtenida
1	Intermedia entre $ZnSO_4 \cdot 3H_2O$ y $ZnSO_4 \cdot 2H_2O$
3	$ZnSO_4 \cdot H_2O$
6	Intermedia entre $ZnSO_4 \cdot H_2O$ y $ZnSO_4$
12	" " " " "
24	" " " " "

Sulfato de cadmio

Tiempo de contacto y agitación en horas	Especie obtenida
1	$\text{CdSO}_4 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$
3	Intermedia entre $\text{CdSO}_4 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CdSO}_4 \cdot 3/3\text{H}_2\text{O}$
6	$\text{CdSO}_4 \cdot 3/3\text{H}_2\text{O}$
12	$\text{CdSO}_4 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$
24	Hemos llegado casi a la especie anhidra

SERIES DE DESHIDRATACION DEL $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$
 CON ACETAL RECUPERADO A TEMPERATURA DE 18-20° C

Sulfato de cinc

Tiempo de contacto y agitación en horas	Especie obtenida
1	Intermedia entre $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
3	$\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
6	Intermedia entre $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
12	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
24	Intermedia entre $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y ZnSO_4
48	” ” ” ”

Sulfato de cadmio

Tiempo de contacto y agitación en horas	Especie obtenida
1	Intermedia entre $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CdSO}_4 \cdot 7/3\text{H}_2\text{O}$
3	” ” ” ”
6	$\text{CdSO}_4 \cdot 7/3\text{H}_2\text{O}$
12	Intermedia entre $\text{CdSO}_4 \cdot 7/3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CdSO}_4 \cdot 6/3\text{H}_2\text{O}$
24	Intermedia entre $\text{CdSO}_4 \cdot 3/3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CdSO}_4 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$
48	Intermedia entre $\text{CdSO}_4 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CdSO}_4 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$



SERIES DE DESHIDRATACION DEL $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ y $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$
CON ACETAL RECUPERADO A TEMPERATURA DE 75-80° C

Sulfato de cinc

Tiempo de contacto y agitación en horas	Especie obtenida
1	$ZnSO_4 \cdot 3H_2O$
3	Intermedia entre $ZnSO_4 \cdot 2H_2O$ y $ZnSO_4 \cdot H_2O$
6	$ZnSO_4 \cdot H_2O$
12	$ZnSO_4 \cdot H_2O$
24	Intermedia entre $ZnSO_4 \cdot H_2O$ y $ZnSO_4$
48	Intermedia entre $ZnSO_4 \cdot H_2O$ y $ZnSO_4$

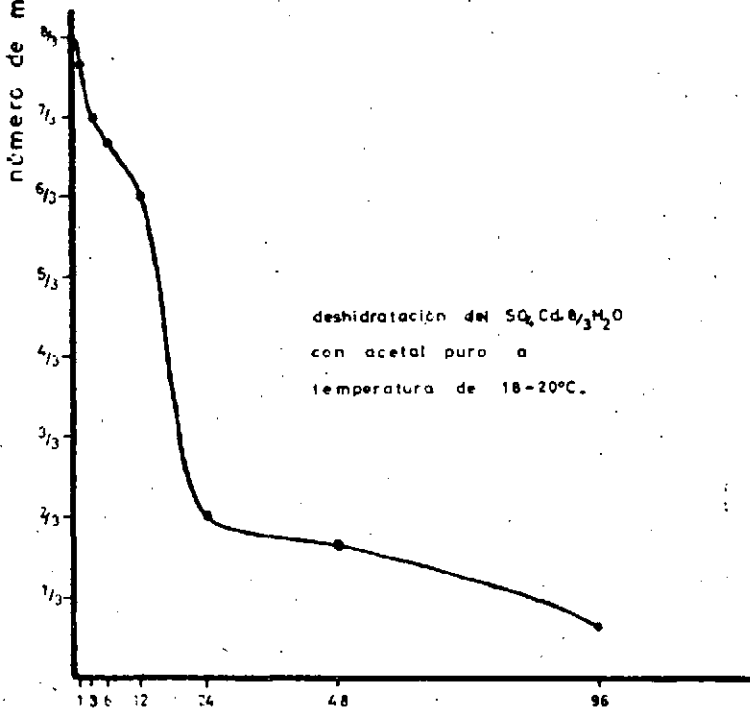
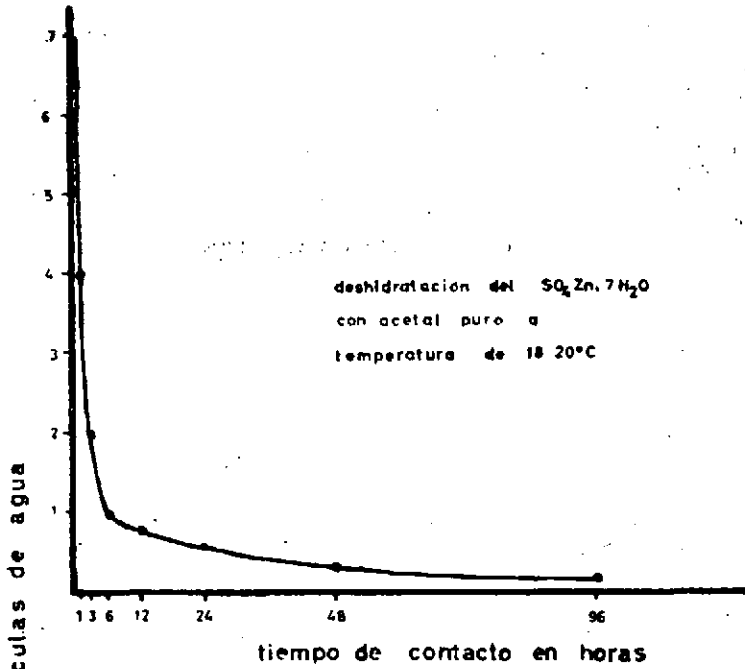
Sulfato de cadmio

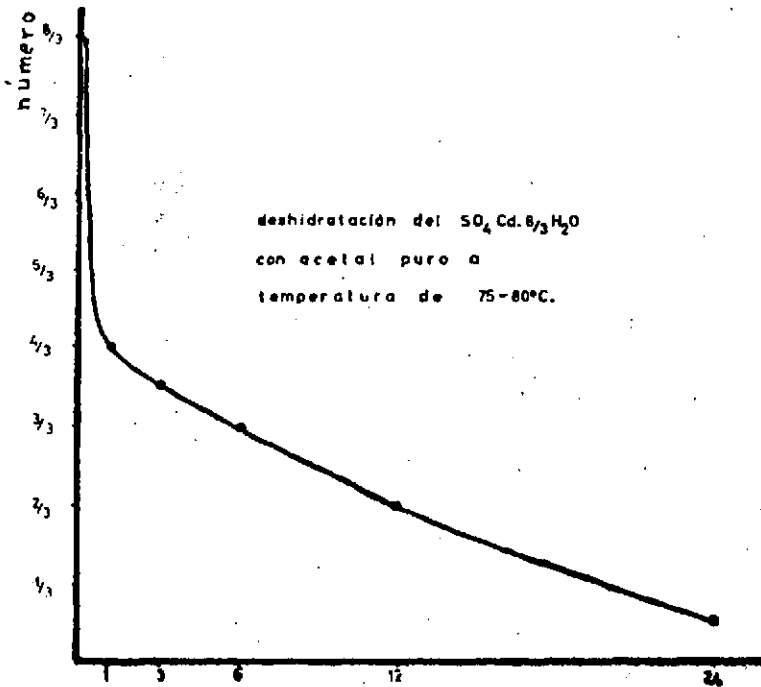
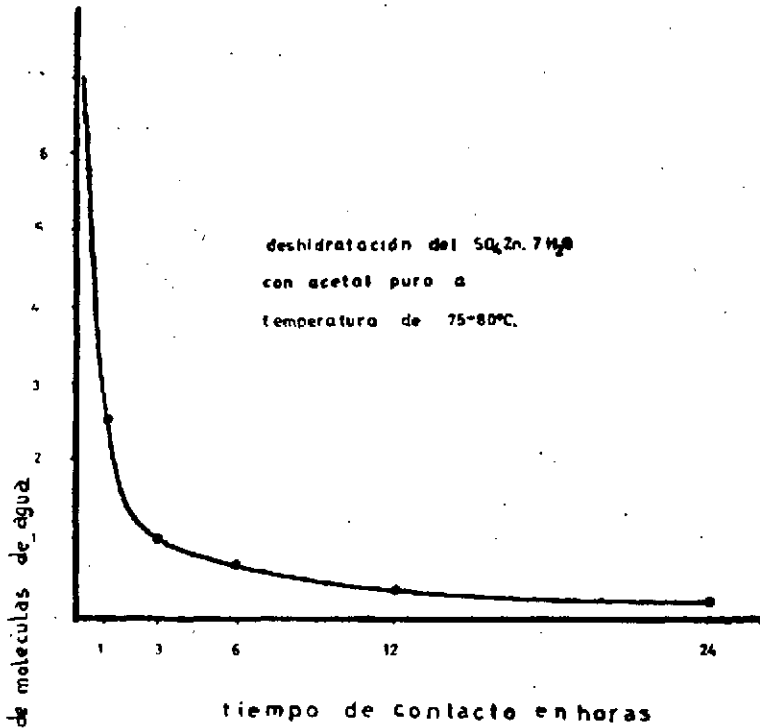
Tiempo de contacto y agitación en horas	Especie obtenida
1	Intermedia entre $CdSO_4 \cdot 6/3H_2O$ y $CdSO_4 \cdot 5/3H_2O$
3	" " $CdSO_4 \cdot 5/3H_2O$ y $CdSO_4 \cdot 4/3H_2O$
6	" " $CdSO_4 \cdot 4/3H_2O$ y $CdSO_4 \cdot 3/3H_2O$
12	$CdSO_4 \cdot 2/3H_2O$
24	Intermedia entre $CdSO_4 \cdot 2/3H_2O$ y $CdSO_4 \cdot 1/3H_2O$
48	" " $CdSO_4 \cdot 1/3H_2O$ y $CdSO_4$

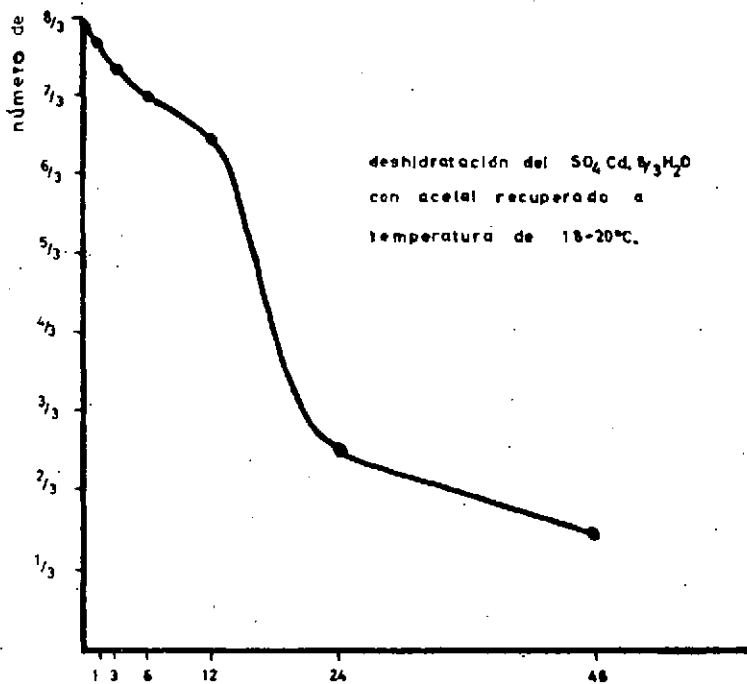
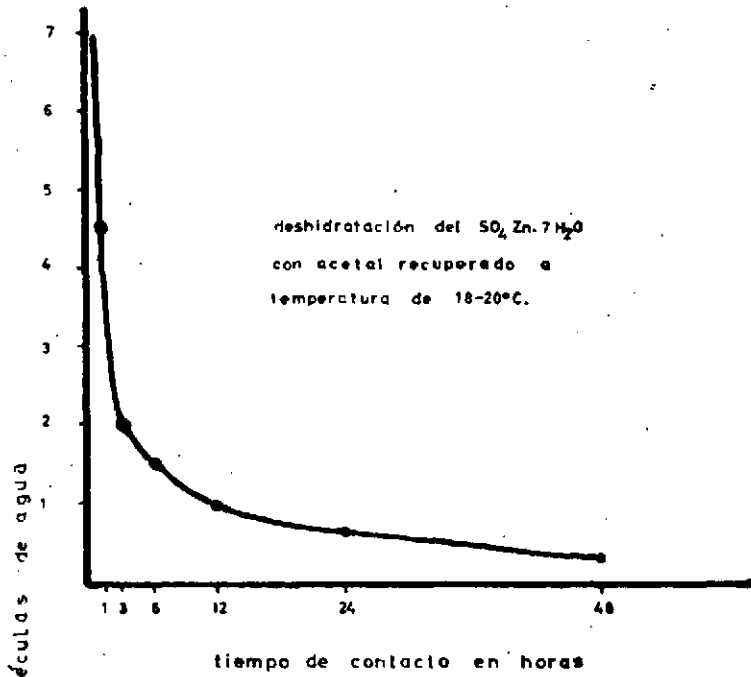
SERIES DE DESHIDRATACION DEL $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ y $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$
CON LA MEZCLA ACETAL+ACETONA EN LA PROPORCION 1 : 1
EN PESO A TEMPERATURA DE 18-20° C

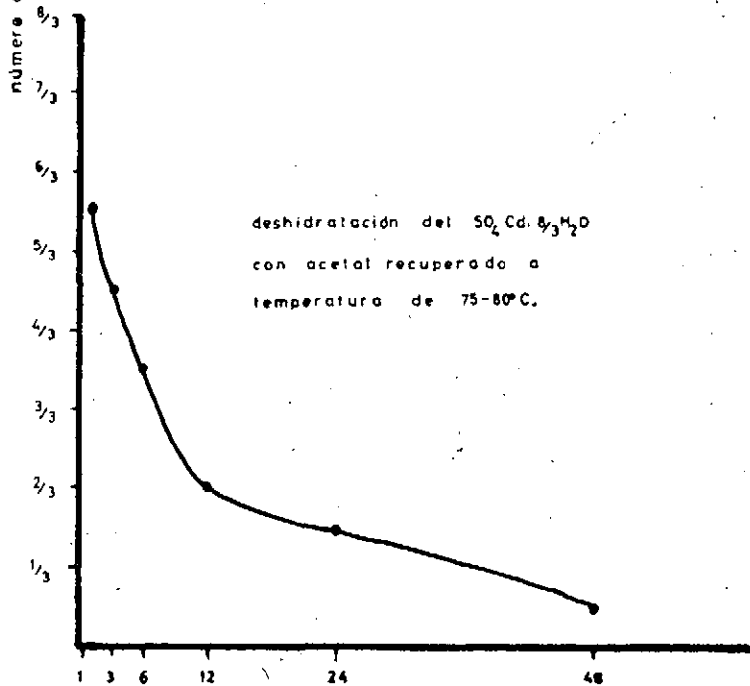
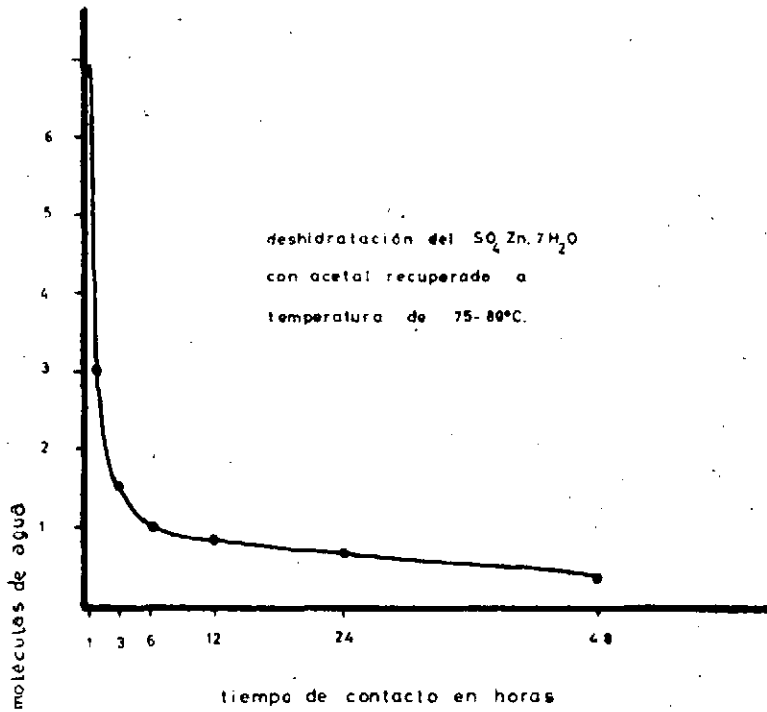
Sulfato de cinc

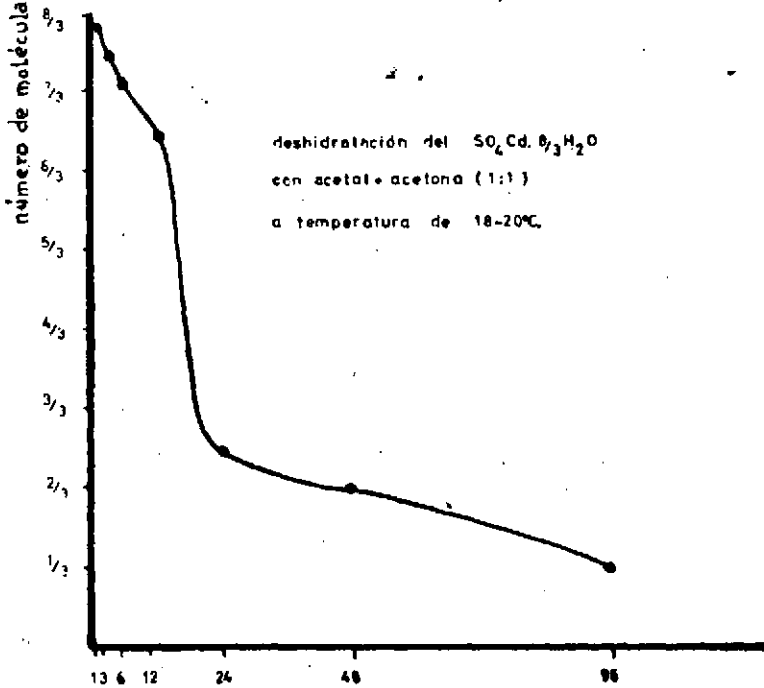
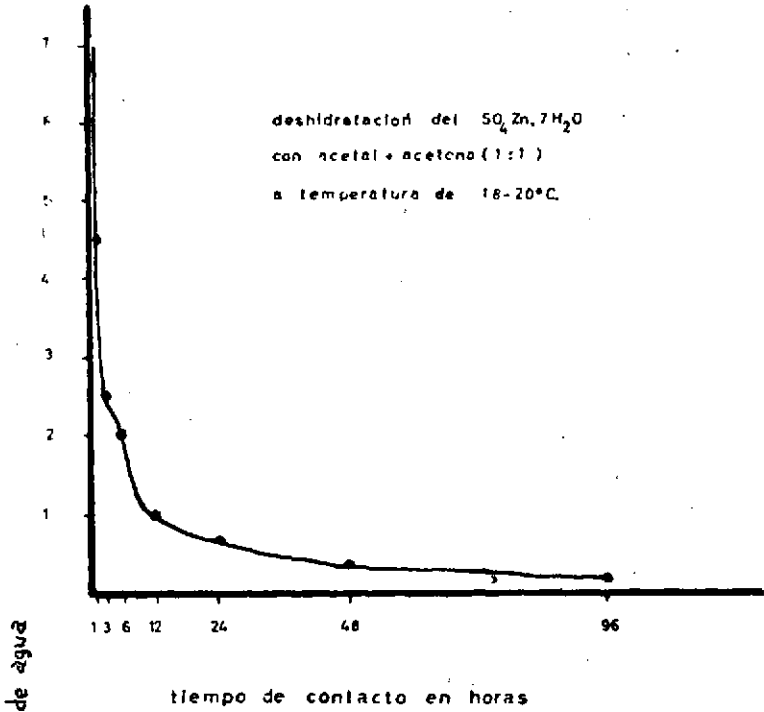
Tiempo de contacto y agitación en horas	Especie obtenida
1	Intermedia entre $ZnSO_4 \cdot 5H_2O$ y $ZnSO_4 \cdot 4H_2O$
3	" " $ZnSO_4 \cdot 3H_2O$ y $ZnSO_4 \cdot 2H_2O$
6	$ZnSO_4 \cdot 2H_2O$
12	$ZnSO_4 \cdot H_2O$
24	Intermedia entre $ZnSO_4 \cdot H_2O$ y $ZnSO_4$
48	" " " " "
96	" " " " "











Sulfato de cadmio

Tiempo de contacto y agitación en horas	Especie obtenida
1	Intermedia entre $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CdSO}_4 \cdot 7/3\text{H}_2\text{O}$
3	" " " " " " " "
6	Muy cercana a la especie $\text{CdSO}_4 \cdot 7/3\text{H}_2\text{O}$
12	Intermedia entre $\text{CdSO}_4 \cdot 7/3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CdSO}_4 \cdot 6/3\text{H}_2\text{O}$
24	" " $\text{CdSO}_4 \cdot 3/3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CdSO}_4 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$
48	$\text{CdSO}_4 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$
96	$\text{CdSO}_4 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$

A M O N I A C A C I O N

Una vez obtenida una serie determinada de especies con un contenido en agua, que va desde la composición prácticamente anhidra a la especie con su máximo de agua de cristalización, el problema que nos planteamos se puede enfocar desde tres puntos de vista diferentes.

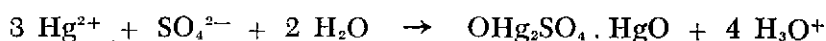
a) Posibilidad de introducir moléculas de amoniaco en los huecos dejados en la sustancia por la acción del acetal, al destruir un número determinado de moléculas de agua.

b) Que, además de lo expuesto en el apartado anterior, se produzca un desplazamiento de las moléculas de agua todavía existentes en la molécula del hidrato, no destruidas por el acetal, por acción del amoniaco.

c) Todo lo contrario al párrafo anterior, es decir, que el amoniaco no tenga el suficiente poder de coordinación, siempre, claro está, con respecto al estado físico-químico de la especie, para introducirse en la molécula de la sustancia deshidratada.

Cabe ahora hacer una serie de consideraciones sobre esta técnica y, en general, con otras semejantes, es decir, el porqué de haber escogido el amoniaco para realizar estas experiencias. La razón fundamental para ello es la gran similitud que presentan los volúmenes moleculares de estos dos compuestos, agua y amoniaco.

Ahora bien, el tratamiento con amoniaco no debe hacerse en solución acuosa, pues entonces obtendríamos sustancias que serían ya conocidas en la bibliografía. Además, si fuese en disolución acuosa no podríamos apreciar el comportamiento exacto del amoniaco, pues pondríamos en juego al mismo tiempo el otro componente, es decir, el agua. Así mismo, en las sales que nos ocupan, habría una precipitación del hidróxido, o como en el caso del sulfato de mercurio (II) tendría lugar una precipitación por formación de una sal básica, pues es una propiedad característica de las sales ionizadas del ión mercúrico, la facilidad con que se desdoblan hidrolíticamente, formando sales básicas poco solubles. Así, el sulfato mercúrico, en presencia de agua y, mejor en caliente, forma una sal básica amarilla muy insoluble:



y, si además el medio es básico, debido a la presencia del amoniaco



los protones que nos produce la hidrólisis de la sal iónica de mercurio (II), serán retirados por los iones OH^- del equilibrio antes descrito, y la reacción transcurrirá en el sentido de formación de mayor cantidad de sal básica.

RELACION DE LAS AMMINAS CONOCIDAS DE LOS SULFATOS DE CINCO, CADMIO Y MERCURIO

Aminas del sulfato de cinc.

- A) $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ (18), (19).
- B) $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ (18), (20), (21), (22).
- C) $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ (18), (20), (23).
- D) $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ (18), (24), (25).

Amminas del sulfato de cadmio.

- A) $\text{CdSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ (19), (26).
- B) $\text{CdSO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ (25), (26), (28).
- C) $\text{CdSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ (11), (26).
- D) $\text{CdSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (21), (29), (30).

Amminas del sulfato de mercurio (II)

- A) $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (33), (31).
- B) $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ (32).

DESCRIPCION DE LA TECNICA DE AMONIACACION

Posibilidades

Dos caminos nos son posibles para el trabajo con este compuesto, uno en estado gaseoso y el otro en estado líquido. En ambos es indispensable la condición de trabajar en ausencia total de agua, pues, como indicábamos al principio del trabajo, lo que nos interesa medir o comprobar es la facilidad de fijación, o mejor expresado, de coordinación del amoníaco, en presencia solamente del agua que contenga químicamente unida a la muestra, que nosotros hemos tratado con acetal.

Recientemente se ha dado un gran avance a toda la química del amoníaco al estudiar sus posibilidades de actuar como disolvente homólogo al agua. A este respecto podemos nombrar la obra de Franklin (34) y la de Jander (35). Otro trabajo muy interesante sobre el estudio del amoníaco es el publicado por Lepoutre y Sienko (36), sobre las propiedades físico-químicas de las soluciones amoníaco-metal, que pone de manifiesto la coexistencia de las fases en los sistemas metal-amoníaco.

Técnica

El aparato utilizado para el proceso de amoniacación ha sido diseñado y construido en el laboratorio. Como es lógico, se buscaba que este aparato pudiera sernos útil para la amoniacación en ambas fases.

Para trabajar con amoníaco gaseoso hemos recurrido a pasar la corriente de amoníaco gaseoso, previamente desecada, a través de un embudo de placa filtrante donde se introducía la sustancia a amoniacar, bien pulverizada anteriormente en un mortero de ágata. La parte superior del embudo conducía la corriente sobrante a través de un desecador a un recipiente con agua. Una de las principales ventajas del embudo de placa porosa es que nos permitía observar los cambios de coloración de las especies mientras se producía la amoniacación.

La amoniacación en fase líquida se ha efectuado en un vaso Dewars, en el cual, mediante nieve carbónica, licuábamos el amoníaco. Posteriormente se introducía en adiciones sucesivas la sustancia a amoniacar.

Una vez concluido el proceso en ambos casos debíamos retirar el amoníaco absorbido. Lo cual se ha conseguido como en las muestras deshidratadas por corriente de aire seco.

También se han eliminado los últimos indicios de amoníaco, en estas especies amoniacadas introduciendo la muestra en la estufa a una temperatura comprendida entre los 35-40° C.

MÉTODOS DE CONTROL ANALÍTICO DE LAS ESPECIES AMONIACADAS

Los métodos cuantitativos para determinación de cinc, cadmio y sulfatos son los mismos que los utilizados en el estudio de la deshidratación, así que ahora mencionaremos los de mercurio (II), amoníaco y el procedimiento utilizado para la determinación de sulfatos en las amminas del sulfato de mercurio (II).

Amoníaco, por colorimetría según método de Nessler descrito por M. J. Taras (38); y por volumetría (39) para el del amoníaco de las amminas del sulfato mercúrico.

El mercurio se determinó con E.D.T.A. (40).

Con respecto a los sulfatos además de ser analizados cuantitativamente, se emplearon determinaciones cualitativas (37) sobre todo en las amminas del sulfato mercúrico.

PARTE EXPERIMENTAL

Amoniacación de los sulfatos de cinc.

Especie: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$

Fase Gaseosa

Tiempo	Especie obtenida
24 horas	$ZnSO_4 \cdot 4NH_3$
48 horas	$ZnSO_4 \cdot 4NH_3$
96 horas	$ZnSO_4 \cdot 4NH_3$

Fase Líquida

Eliminando los últimos indicios de amoníaco en corriente de aire seco.

30 horas	$ZnSO_4 \cdot 5NH_3$
----------	----------------------

Eliminando los últimos indicios de amoníaco en la estufa entre los 35-40° C.

30 horas	$ZnSO_4 \cdot 4NH_3$
----------	----------------------

Especie: $ZnSO_4$

Fase Gaseosa

30 horas	$ZnSO_4 \cdot 4NH_3$
----------	----------------------

Fase Líquida

Eliminando los últimos indicios de amoníaco en corriente de aire seco.

30 horas	$ZnSO_4 \cdot 5NH_3$
----------	----------------------

Eliminando los últimos indicios de amoníaco en la estufa a 35-40° C.

30 horas	$ZnSO_4 \cdot 4NH_3$
----------	----------------------

Especie: $ZnSO_4 \cdot 4H_2O$

Fase Gaseosa

Tiempo	Especie obtenida
30 horas	$ZnSO_4 \cdot 4NH_3$



Fase Líquida

Eliminando los últimos indicios de amoníaco en corriente de aire seco.

30 horas $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$

Eliminando los últimos indicios de amoníaco en la estufa a 35-40° C.

30 horas $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$

Especie: $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Fase Gaseosa

30 horas $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$

Fase Líquida

Eliminando los últimos indicios de amoníaco en corriente de aire seco.

30 horas $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$

Eliminando los últimos indicios de amoníaco en la estufa a 35-40° C.

30 horas $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$

Especie $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$

Fase Gaseosa

30 horas $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$

Fase Líquida

Eliminando los últimos indicios de amoníaco en corriente de aire seco.

30 horas $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$

estufa a 35-40° C.

Tiempo	Especie obtenida
30 horas	$\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$
30 horas	$\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$
30 horas	$\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$

Especies: $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

*Fase Gaseosa**Fase Líquida*

Eliminando los últimos indicios de amoníaco en corriente de aire seco.

30 horas $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$

Eliminando los últimos indicios de amoníaco a la estufa a 35-40° C.

30 horas $ZnSO_4 \cdot 4NH_3$

AMONIACACION DE LOS SULFATOS DE CADMIO

Especie: $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$

Fase Gaseosa

36 horas $CdSO_4 \cdot 6NH_3$
 48 horas $CdSO_4 \cdot 6NH_3$
 96 horas $CdSO_4 \cdot 6NH_3$
 15 días $CdSO_4 \cdot 6NH_3$

Fase Líquida

Eliminando los últimos indicios de amoníaco en corriente de aire seco.

30 horas $CdSO_4 \cdot 6NH_3$

Eliminando los últimos indicios de amoníaco en la estufa a 35-40° C.

30 horas $CdSO_4 \cdot 6NH_3$

Especie: $CdSO_4$

Fase Gaseosa

Tiempo	Especie obtenida
30 horas	$CdSO_4 \cdot 6NH_3$

Fase Líquida

30 horas	$CdSO_4 \cdot 6NH_3$
----------	----------------------

Amoniacación de algunas especies obtenidas en los trabajos de deshidratación del $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$

De todas las especies obtenidas en los trabajos de deshidratación, solamente hemos sometido al proceso de amoniación aquellas cuya composición responde a las fórmulas:

$CdSO_4 \cdot 7/3H_2O$
 $CdSO_4 \cdot 6/3H_2O$
 $CdSO_4 \cdot 4/3H_2O$
 $CdSO_4 \cdot 3/3H_2O$



El proceso de amoniación lo hemos efectuado tanto en fase gaseosa como líquida. Hemos realizado para cada una de estas especies tres experiencias en fase líquida y tres en fase gaseosa, y todas ellas han dado, al analizarlas, unas composiciones centesimales que corresponden, como en las anteriores del sulfato de cadmio, a la fórmula de la exammina, es decir, $\text{CdSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$.

AMONIACACION DEL SULFATO DE MERCURIO (II)

Especie: HgSO_4

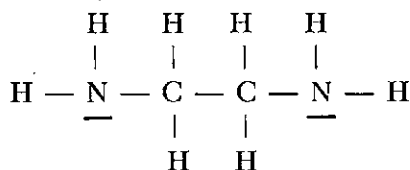
Se han efectuado cinco experiencias con amoníaco gaseoso y cinco con amoníaco líquido y, en ambas, hemos llegado a la misma especie. Los tiempos de amoniación han sido, para el proceso en fase gaseosa de 30, 48, 96 horas, y además, 5 y 15 días. Para el proceso en fase líquida, las cinco experiencias realizadas, han sido de 30 horas.

<i>Fase Gaseosa</i>	Cualquier tiempo	$\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$
<i>Fase Líquida</i>	30 horas	$\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$

TRATAMIENTO CON ETILENDIAMINA

Introducción

Veamos, de una forma breve el comportamiento de otra sustancia cuya estructura, también presenta parejas de electrones capaces de ser cedida coordinativamente, pero que, además, están distribuidos en dos núcleos diferentes. Esta sustancia es la etilendiamina, cuya fórmula desarrollada es:

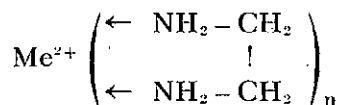


Como vemos, por presentar en su estructura dos parejas de electrones capaces de ser cedidos, tendremos tres posibilidades de enlace. Una de forma que los grupos etilendiamina coordinados al átomo del catión metá-

lico se encuentren unidos por un solo nitrógeno, es decir, formando un complejo:

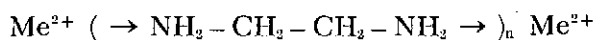


Otra forma sería que los dos átomos de nitrógeno aportaran los dos pares de electrones al mismo catión metálico:



es decir, formando un quelato.

Finalmente cabría la posibilidad de que la etilendiamina se encontrara en forma de puente entre dos átomos metálicos:



Esto, claro está, en el caso de que la etilendiamina desplazara, al igual que el amoníaco, todas las moléculas de agua existentes en el edificio cristalino del hidrato.

DESCRIPCION DE LA TECNICA EMPLEADA EN LAS EXPERIENCIAS CON LA ETILENDIAMINA

Hemos sometido los hidratos a la acción de la etilendiamina, en dos condiciones de temperatura diferentes. Una, un poco por debajo de ceros grados y otra, a temperatura próxima a los cien grados, en baño de agua.

Tratamiento a temperatura comprendida entre -5 a 0° C

En un erlenmeyer de 200 mls. de capacidad, introdujimos, aproximadamente, 80 a 100 mls. de etilendiamina, y se cerró con tapón esmerilado.

A continuación se introdujo en la sección de un frigorífico que nos proporciona la temperatura adecuada. Dejamos estar el matraz con la etilendiamina, hasta que adquiere la temperatura próxima a su punto de congelación, y a partir de ese momento comenzamos a añadir, poco a poco, cantidades de la muestra del hidrato con el que queremos realizar la experiencia. El ir añadiendo pequeñas porciones del hidrato se debe a que, en pruebas efectuadas anteriormente, se ha comprobado que al introducir la

sustancia de una vez, la reacción transcurre rápidamente, con una elevación brusca de la temperatura y queda parte de ella aglomerada, lo que impide agitar la mezcla en modo alguno, por quedar adherida a las paredes del matraz.

Una vez añadida toda la sustancia, se introdujo de nuevo el matraz en el frigorífico, agitando a intervalos de tiempo el contenido del mismo. Durante el día, se han sometido a agitación estas muestras a intervalos de una a dos horas, dejándolas de nuevo en reposo dentro del frigorífico.

Generalmente, en las experiencias realizadas en estas condiciones de temperatura, el tiempo de contacto ha sido aproximadamente, 48 horas. Durante la noche las muestras han permanecido en reposo.

Tratamiento a temperatura de 100° C

En un matraz de la misma capacidad que en el caso anterior, se introdujeron de 80 a 100 mls. de etilendiamina, tapando el matraz con un tapón esmerilado. Se introdujo el matraz en un baño maría y cuando la etilendiamina contenida en dicho matraz se encuentra a temperatura próxima de 100° C, efectuamos idéntica operación como en el caso anterior.

Cuando hemos concluido la adición de la sustancia (que en ambos casos oscila de 10 a 12 gramos de hidrato), ponemos de nuevo el matraz en el baño, agitando el contenido del mismo a intervalos de tiempo.

Generalmente, las muestras de los hidratos sometidas a estas condiciones han permanecido en contacto con la etilendiamina durante un período de tiempo que ha oscilado entre 24 y 30 horas.

Preparación de las muestras para el análisis

En ambos casos, acabado el proceso, se dejó reposar el contenido del matraz y al cabo de una hora, se han separado dos capas. La inferior, mucho más densa, contiene la especie obtenida; la superior contiene el exceso de etilendiamina. Decantamos, recogiendo la porción superior en un frasco topacio para su posterior recuperación (41); la parte más densa se pasa a un embudo de placa filtrante, al igual que en las experiencias de deshidratación, mediante el cual separamos la sustancia del resto de etilendiamina que todavía contiene.

Como aun queda etilendiamina absorbida, se retira ésta mediante lavados sucesivos, en el mismo embudo, con alcohol isopropílico. Después, mediante un dispositivo, similar al de la deshidratación, corriente de aire seco, se seca la especie.

Una vez seca se encuentra en disposición de ser analizada cuantitativamente.

METODOS DE CONTROL ANALITICO DE LAS ESPECIES TRATADAS CON ETILENDIAMINA

El control del catión y sulfatos se ha efectuado como los indicados en la deshidratación y amoniación y únicamente se ha introducido un método de control para la etilendiamina (7).

PARTE EXPERIMENTAL

Especie del sulfato de cinc

- A) Especie obtenida al tratar el $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ con etilendiamina durante 48 horas a temperatura de -5 a 0°C .

Por las determinaciones analizadas puede ser o $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{Et} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ó bien suponer que potenciométricamente no hemos determinado toda la etilendiamina, por ser demasiado estable este complejo en cuyo caso estos resultados también conducen a la especie: $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{Et}$.

- B) Especie obtenida al tratar el $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ con etilendiamina durante 24 horas a temperatura de 100°C .



- C) Especie obtenida al tratar ZnSO_4 (obtenido por calentamiento del heptahidrato) con etilendiamina durante 30 horas a temperatura de 0°C .

*Especies del sulfato de cadmio.*

- A) Especie obtenida al tratar el $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ con etilendiamina durante 30 horas a temperatura de 0°C .

Por las determinaciones realizadas puede ser $\text{CdSO}_4 \cdot 4\text{Et} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ó bien suponer que al igual que en el caso del sulfato de cinc, no se ha determinado la totalidad de la etilendiamina por ser demasiado estable este complejo, en cuyo caso estos resultados también conducen a la especie: $\text{CdSO}_4 \cdot 5\text{Et}$.

- B) Especie obtenida al tratar el $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ con etilendiamina durante 24 horas a temperatura de 100°C .



- C) Especie obtenida al tratar el CdSO_4 (obtenido por calentamiento del hidrato) con etilendiamina durante 30 horas a temperatura de 0°C .



Especies del sulfato de mercurio (II)

- A) Especie obtenida al tratar el HgSO_4 con etilendiamina durante 30 horas a temperatura de 0°C .

Las determinaciones realizadas para mercurio (II) y sulfatos coinciden con la especie $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{Et}$. Sin embargo, el valor encontrado para la etilendiamina corresponde al compuesto con una sola molécula de etilendiamina: $\text{HgSO}_4 \cdot \text{Et}$.

- B) Especie obtenida al tratar el HgSO_4 con etilendiamina durante 24 horas a temperatura de 100°C .

Nos ocurre igual que en el caso anterior, pues los valores encontrados, mercurio y sulfatos, corresponden a la especie con dos moléculas de etilendiamina: $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{Et}$, y los valores de etilendiamina a la especie con una sola molécula: $\text{HgSO}_4 \cdot \text{Et}$.

CONCLUSIONES

Primera.—El acetal 2,2-dimetoxipropano, o bien el producto de su recuperación, acetal recuperado, solamente destruye el agua de aquellos hidratos que la contengan —con cualquier tipo de enlace— como moléculas discretas, como en el caso de los sulfatos cristalinos de cinc y cadmio. No ejerce acción alguna sobre aquellas especies que la contengan en forma de puentes de hidrógeno como, por ejemplo, el bórax.

Segunda.—Para las experiencias de deshidratación efectuadas con acetal puro, llegamos a la especie sulfato de cinc con menos de una molécula de agua, después de 6 horas de tiempo de contacto, trabajando en condiciones de temperatura de 18 a 20° C. Para alcanzar el sulfato de cadmio con menos de un tercio de moléculas de agua, necesitamos, por lo menos 48 horas de contacto.

Tercera.—Para las experiencias de deshidratación con acetal puro, a temperatura de 75-80° C, alcanzamos el monohidrato, para el sulfato de cinc, a las 3 horas de contacto; sin embargo, para lograr el sulfato de cadmio con un tercio de agua, necesitamos 24 horas.

Cuarta.—Con acetal recuperado, conseguimos la especie sulfato de cinc con menos de una molécula de agua a las 12 horas de contacto. Para el sulfato de cadmio con menos de un tercio de agua precisamos 48 horas. Las condiciones de temperatura de estas condiciones han sido de 18-20° C.

Quinta.—Con acetal recuperado, en condiciones de temperatura de 75-80° C., para conseguir el sulfato de cinc con menos de una molécula de agua, necesitamos 3 horas, y para llegar al sulfato de cadmio con menos de un tercio de molécula de agua, precisamos 24 horas de contacto.

Sexta.—El sulfato de cinc, con menos de una molécula, se obtiene al tratar con una mezcla acetal-acetona (1 : 1), a temperatura de 18-20° C, y 12 horas de tratamiento. Para lograr el sulfato de cadmio con menos de un tercio de molécula de agua es preciso mantener un tiempo de reacción de 96 horas.

Séptima.—La concentración óptima para estos procesos de deshidratación es aquella en la que el peso de la sustancia a deshidratar es 6 ó 7 veces inferior a la del reactivo deshidratante. Concentraciones superiores de la sustancia a deshidratar, originan especies que contienen mezclas de hidratos; concentraciones inferiores no mejoran el proceso y ocasionan pérdidas del reactivo deshidratante.

Octava.—El mantener la agitación durante todo el tiempo de reacción permite una renovación constante del líquido de contacto y, por lo tanto, aumentamos la velocidad de reacción.

Novena.—El proceso de deshidratación es mucho más rápido para el sulfato de cinc con siete moléculas de agua, que para el sulfato de cadmio con ocho tercios de moléculas de agua.

Décima.—La acción del amoníaco, tanto en fase líquida como gaseosa, sobre los hidratos con mayor o menor contenido en agua, o sobre las especies anhidras de estos compuestos, origina nuevas especies en las cuales solamente existen moléculas de amoníaco unidas al sulfato del metal, es decir, el amoníaco desplaza toda el agua contenida en los hidratos.

Décima primera.—Todas las especies, total o parcialmente hidratadas, así como la anhidra, del sulfato de cinc, originan por la acción del amoníaco gaseoso, un solo compuesto que responde a la fórmula: $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$.

Para las mismas especies del sulfato de cadmio obtenemos también un compuesto de fórmula: $\text{CdSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$.

La especie HgSO_4 tratada con amoníaco gaseoso conduce a un compuesto que responde a $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$.

Décima segunda.—El tratamiento con amoníaco líquido conduce, en el caso de los hidratos del sulfato de cinc, a la especie: $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$, que al ser calentada entre los 35-40° C se transforma, por pérdida de una molécula de amoníaco, en: $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$.

En el caso de los hidratos del sulfato de cadmio con amoníaco líquido, conducen todos ellos a la especie: $\text{CdSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$.

La especie HgSO_4 , al igual que con amoníaco gaseoso origina el compuesto $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$.

Décimo tercera.—El tratamiento de las especies total o parcialmente hidratadas con etilendiamina, creemos —por los resultados analíticos obtenidos— dan lugar a sustancias en cuya composición ha desaparecido toda el agua existente, al ser desplazada por moléculas de etilendiamina.

Décimo cuarta.—En el tratamiento de los sulfatos anhidros de cinc y de cadmio obtenidos por procedimientos térmicos, la etilendiamina encuentra dificultad para fijarse sobre el catión metálico, debido a la elevada temperatura a que se sometieron estas especies en la deshidratación, que modificó la estructura de estos compuestos, con lo que la nueva red cristalina no es susceptible de fijar un número superior de moléculas de etilendiamina.

Décimo quinta.—Cuando el proceso a que sometemos estas especies con etilendiamina se realiza alrededor de los cero grados centígrados, existe un desplazamiento de las moléculas de agua por moléculas de etilendiamina, quedando todas las moléculas coordinadas por uno de los átomos de nitrógeno de su molécula al catión metálico, formando un complejo.

Décimo sexta.—Cuando la temperatura del proceso con etilendiamina es de 100° C., se produce una quelatación, y las moléculas de etilendiamina se hallan unidas por medio de un enlace coordinado de cada uno de los átomos de nitrógeno, al catión metálico.

BIBLIOGRAFIA

- (1) FRANZ, G. «Synthesis of Anhydrous Aluminium Perchlorates». *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25, 737 (1963).
- (2) ACERESE, J. y USON, R. *Rev. Acad. Cienc. Zaragoza*, 9, 117 (1954).
- (3) ERLEY, D. S. «2,2-Dimethoxypropane as a Drying Agent for preparation of Infrared Samples». *Analyt. Chem.* 29, 1964 (1957).
- (4) STARKE, K. «The Preparations of Anhydrous Metal Compounds by Deshydration with 2,2-Dimethoxypropane». *J. Inorg. Nucl. Chem.* 11, 77 (1959).
- (5) MEEK, D. W., DRAGO, R. S. and PIPER, T. S. *Inorg. Chem.* 1, 285 (1962).
- (6) HECHT, H. Z. *Anorg. Chem.* 254, 37 (1947).
- (7) MARTINEZ, M.^a L. Tesis Doctoral.
- (8) PASCAL, P. «Nouveau Traité de Chemie Minerale». T-V. Pág. 251, 1.^a ed., Masson et Cie. Editeurs, París, 1962.
- (9) SIERRA, F. *Anal. Soc. Esp. Fis. Quím.* 27, 2207 (1929).
- (10) VALLET Y VASSIERE, *Bull. Soc. Chim.* 5, 546 (1938).
- (11) PETERS, W. Z. *Anorg. Chem.* 77, 183 (1912).
- (12) PASCAL, P. «Nouveau Traité de Chimie Minerale», T-V, pag. 379, 1.^a Ed., Masson et Cie. Editeurs, París, 1962.
- (13) PASCAL, P. «Nouveau Traité de Chemie Minerale», T-V, pag. 379, 1.^a ed., Masson et Cie., Editeurs, París, 1962.
- (14) PASCAL, P. «Nouveau Traité de Chemie Minerale», T-V, pag. 379, 1.^a Ed., Masson et Cie. Editeurs, París, 1962.
- (15) SCHWARZENBACH, G. «Las Complejoxonas en el Análisis Químico», Ediciones Atlas, Madrid, 1959.
- (16) DUVAL, C. «Traité de Micro-Analyse Minerale», T-III, pag. 481, Presses Scientifiques Internationales, París, 1956.
- (17) TREADWELL, F. P. «Tratado de Química Analítica», T-II, pag. 405, Manuel Marín Editor, Barcelona, 1945.
- (18) PASCAL, P. «Nouveau Traité de Chemie Minerale»; T-V, pag. 256, 1.^a Ed., Masson et Cie. Editeurs, París, 1962.
- (19) ISAMBERT, D. C. R., 70, 456 (1870).
- (20) EPHRAIN, *Ber.*, 59, 1,219, (1926).
- (21) MULLER, *Lieb. Ann.*, 149, 70 (1869).
- (22) ANDRE C. R., 100, 241 (1885).
- (23) EPHRAIN, *Ber.*, 52, 957 (1919).
- (24) KANE, *Ann. Chim Phys.*, (2), 72, 304 (1839).
- (25) EPHRAIN, *Z. Phys. Chem.*, 83, 196 (1913).
- (26) PASCAL, P. «Nouveau Traité de Chimie Minerale», T-V, pag. 381, 1.^a Ed., Masson et Cie. Editeurs, París, 1962.
- (27) ROSE, *Pogg. Ann.*, 20, 152 (1830).
- (28) KURILOW, *J. Russ. Gess.*, 44, 295 (1911).
- (29) MALAGUTI ET SARCEAU, *Ann. Chem. Phys.*, (3), 9, 449 (1843).
- (30) ANDRE, C. R., 104, 987 (1887).
- (31) ULLGREN, *Pogg. Ann.*, 49, 394 (1837).
- (32) FRANKLIN, *J. Ann. Chem. Soc.*, 29, 62 (1907).
- (33) SCHMIEDER, *J. Prakt. Chem.*, 75, 147 (1858).
- (34) FRANKLIN, E. C., «The Nitrogen System of Compound», Reinhold, N. Y., 1935.



- (35) JANDER, G., «Die Chemie in Wasserähnlichen Lösungsmitteln», Springer-Verlag, Berlin, 1949.
- (36) LÉPOUTRE Y SIENKO, «Solutions Metal-ammoniac», Propriétés Physico-Chimiques., W. A. Benjamin, INC., N. Y., 1964.
- (37) TREADWELL, F. P. «Química Analítica», T-I, pág. 457, Manuel Marín Editor, Barcelona, 1945.
- (38) BOLTZ, F., «Colorimetric Determination of nonmetales», pág. 84, Interscience Publisher Inc., N. Y., 1958.
- (39) TREADWELL, F. P. «Química Analítica», T-I, pág. 488, Manuel Marín, Editor, Barcelona, 1945.
- (40) SCHWARZENBACH, G., «Las complexonas en el análisis químico», pág. 91, 3.^a Ed. Ediciones Atlas, Madrid, 1959.
- (41) BAILAR, J. C. (JR.), *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 955 (1934).