

## Tesis de Posgrado

# Obtención de la laca de hierro del alfa nitroso beta naftol

Pineda, Emmilio Víctor

1960

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Pineda, Emmilio Víctor. (1960). Obtención de la laca de hierro del alfa nitroso beta naftol. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1062\\_Pineda.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1062_Pineda.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Pineda, Emmilio Víctor. "Obtención de la laca de hierro del alfa nitroso beta naftol". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1960.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1062\\_Pineda.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1062_Pineda.pdf)

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

O B T E N C I O N   D E   L A   L A C A   D E   H I E R R O

D E L    $\alpha$    N I T R O S O    $\beta$    N A F T O L

Por

E M I L I O   V I C T O R   P I N E D A

T E S I S

Para optar al título de DOCTOR EN QUIMICA

BUENOS AIRES

1 9 6 0

*TESIS: 1062*

# PINEDA

## RESUMEN DE LA TESIS: "OBTENCIÓN DE LA LACA DE HIERRO DEL $\alpha$ NITROSO $\beta$ NAFTOL" POR

EMILIO VICTOR PINEDA

Se conocen bajo el nombre de compuestos complejos a aquellos que persisten como tales en solución y que se forman por la unión de dos o más moléculas saturadas, que carecen de valencia de acuerdo con la teoría clásica de la valencia,

Werner estableció que existen dos tipos de valencia, la valencia primaria o principal y la valencia secundaria o auxiliar, esta última responsable de la afinidad química residual que provoca la formación de complejos.

Esta afinidad química residual puede ser relacionada con el enlace coordinado propuesto por Sidgwick quien lo interpretó como un caso especial del enlace covalente, con la diferencia de que en este caso el par de electrones es cedido íntegramente por un dado átomo o grupo.

Dentro de los complejos tienen un especial significado los llamados quelatos, que se forman cuando un átomo metálico se une a dos átomos de una misma molécula, formando un anillo heterocíclico. La formación de dichas uniones se llevan a cabo, por lo general, por medio de una valencia primaria y una secundaria, es decir por una covalencia y un enlace coordinado, formándose preferentemente cuando el anillo resultante contiene 5 o 6 átomos.

De esto podemos deducir que el nitroso  $\beta$  naftol está en excelentes condiciones para formar quelatos dado que posee un grupo ácido salificable, el oxhidrilo, que puede reaccionar con un ión metálico, un grupo capaz de donar un par de electrones, el grupo nitroso y, además, el anillo que puede

*Res de Tesis: 1062*

formarse abarca a 6 átomos.

El quelato que forma el  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol con el hierro, es la base objeto de esta tesis.

Los quelatos dan, por lo general, compuestos coloreados y la base considerada es verde.

La teoría dice que la mayor parte de los compuestos orgánicos poseen la propiedad de absorber selectivamente la luz por, en la mayoría de los casos, este ocurre en la región espectral del ultravioleta. Un aumento de la resonancia hace que la banda de absorción se extienda hasta la zona visible del espectro.

Los radicales que aumentan la resonancia son aceptores de electrones y son denominados cromóforos. Estos radicales son influenciados por grupos dadores de electrones, llamados auxocromos, cuando estos ocupan una posición orto o para con respecto al grupo cromóforo.

El  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol posee un grupo cromóforo, el radical nitroso y un grupo auxocromo en posición orto, el radical hidroxilo, siendo el compuesto de color amarillo. Como el hierro pertenece al grupo de los metales emparentados que tienen orbitales incompletos y por lo tanto poseen electrones no apareados que aumentan la resonancia de los compuestos que forman parte, dando compuestos coloreados, es teóricamente comprensible que la base de hierro del  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol sea coloreada.

La preparación del pigmento requiere dos procesos fundamentales, la nitración del  $\beta$  naftol y la formación de la base.

Para nitrarse el  $\beta$  naftol se comienza por solubilizarlo con hidróxido de sodio, operación que requiere el añadido de 144 g de solución al 33 %

de hidróxido de sodio por cada mol de  $\beta$  naftol (144 g) y luego 1 dm<sup>3</sup> de agua caliente, pudiendo reemplazarse el agua caliente añadiendo unos 20 cm<sup>3</sup> de alcohol etílico y luego un dm<sup>3</sup> de agua fría. La solución así obtenida debe ser enfriada ya que la nitrosación debe llevarse a cabo a una temperatura de 4 a 5 C.

La cantidad de nitrito de sodio para nitrosar un mol de  $\beta$  naftol es de 1,25 moles, debiendo usarse bien diluido, siendo conveniente disolver dicha cantidad en un dm<sup>3</sup> de agua.

Es necesario añadir ácido para que el nitrito de sodio pase a ácido nitroso, que es el agente capaz de nitrosar al  $\beta$  naftol. El agregado de ácido es necesario, además, para obtener el grupo fenol libre y no la sal sódica.

Se ha encontrado conveniente el uso de 250 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico disuelto en 2, 5 dm<sup>3</sup> de agua por mol de  $\beta$  naftol.

Se ha encontrado que es indistinto agregar primero el ácido y luego la solución de nitrito de sodio o viceversa, pero no se puede acidular primero el nitrito de sodio y luego tratar la solución de  $\beta$  naftolato de sodio ya que el ácido nitroso se descompone.

Es imprescindible usar soluciones bien diluidas y cuidar la temperatura, ya que de otra forma el producto se resinifica.

El producto así obtenido se filtra y lava.

Si bien Grignard indica como paso previo a la formación de la laca un tratamiento con bisulfito de sodio, de los ensayos efectuados se deduce que dicho tratamiento es innecesario cuando se trabaja con el  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol en pasta, sin secar. En efecto, con el agregado de bisulfito de sodio no se han observado mejores rendimientos ni diferencias de color, comparando los

# REVISTA

- 4 -

colores con el Atlas de los Colores de G. Villalobos Dominguez y Julio Villalobos. Este añadido es necesario en cambio, cuando el  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol está en forma de polvo, ya que se forma un derivado bisulfítico soluble en agua y se puede trabajar en medio acuoso.

Para la formación de la laca se ha tenido en cuenta la fórmula de Pfister, según la cual 3 moléculas de  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol se unen con un átomo de hierro para formar un anión complejo, formando el catión un ión sodio.

Los ensayos efectuados se llevaron a cabo agregando solución de sulfato ferroso y precipitando la laca mediante el añadido de solución de hidróxido de sodio, variando las cantidades de sulfato ferroso y de hidróxido de sodio, habiéndose hecho ensayos en frío y en caliente.

De los ensayos efectuados puede deducirse que el aumento de temperatura no ofrece ventajas apreciables y que es conveniente el uso de un 50 % más de sulfato ferroso de lo que indica el cálculo estequiométrico y de 2 a 3 veces la cantidad estequiométrica necesaria de hidróxido de sodio. Un exceso mayor de soda hace disminuir el rendimiento.

La laca obtenida, en cada caso se filtró, lavó y secó en estufa.

Se efectuaron ensayos para determinar la solidez del pigmento a la acción compuesta de los álcalis e intemperie, mezclando muestras del pigmento con lechada de cal, pintando paneles con dicha mezcla y manteniendo los paneles pintados 15 días a la intemperie, no observándose, en dicho lapso, modificaciones en el color, por lo que puede decirse que se trata de un pigmento excelente para pinturas a la cal.

*H. J. Mangrientis*

*Enrico Vito Spada*

✓  
FOYBBA.

Mi más sincero agradecimiento al Dr. Horacio J. MARGHERITIS,  
por la orientación y ayuda prestada para la realización de esta tesis.

## I N D I C E

### A) GENERALIDADES

1. Objeto.-
2. Teoría de los complejos
3. Teoría de los colorantes
4. Los colorantes nitrosados

### B) PARTE EXPERIMENTAL

1. Métodos de obtención
2. Ensayos

### C) CONCLUSIONES

### D) BIBLIOGRAFÍA



A - G E N E R A L I D A D E S

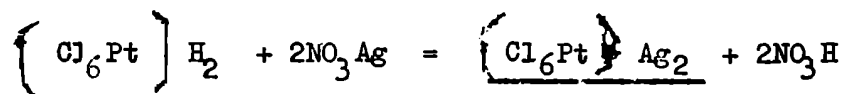
1. OBJETO

El presente trabajo tiene por objeto encontrar las mejores condiciones para fabricar la laca de hierro del  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol, para ser usada como pigmento resistente a los álcalis.

## 2) TEORIA DE LOS COMPLEJOS

a) Teoría de Werner. Sabemos que dos moléculas saturadas, que carecen de valencia en el sentido ordinario, se pueden combinar dando compuestos, ionizables o no, cuya formación no puede explicarse por la teoría clásica de la valencia.

Tal es el caso del cloruro platínico ( $\text{Cl}_4\text{Pt}$ ) que se combina con el ácido clorhídrico dando el ácido cloroplatínico  $\text{Cl}_4\text{Pt} + 2\text{ClH} = \left[ \text{Cl}_6\text{Pt} \right] \text{H}_2$  el ácido cloroplatínico es un ácido dibásico fuerte en el cual el cloro no es ionizable sino que está firmemente unido al platino, lo que se demuestra dado que con el nitrato de plata no precipita cloruro de plata y sí cloroplatinato de plata.



El cloruro platínico se combina también con dos moléculas de amoníaco para dar el tetracloruro diammino platino  $\left[ \text{Pt Cl}_4 (\text{NH}_3)_2 \right]$ , que no se ioniza en solución acuosa y que se comporta como un núcleo sin carga.

Werner fué el primero que dió, basado en consideraciones estequiométricas, una respuesta satisfactoria al problema. Según Werner, en su teoría original, existen dos tipos de valencia, la valencia primaria o principal y la valencia secundaria o auxiliar, la primera de las cuales representa las manifestaciones de afinidad química que permiten expresar las capacidades de combinación, mientras que las valencias auxiliares representan las manifestaciones de la afinidad química residual.

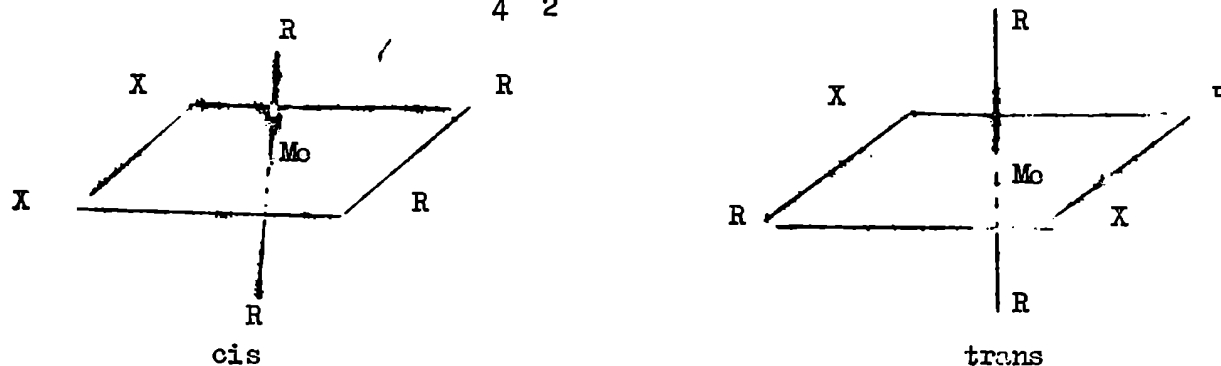
La valencia que posee un ión complejo puede deducirse de la siguiente regla: la valencia de un ión complejo es igual a la suma algebraica de las valencias de sus componentes.

Según esta teoría un complejo está formado por un átomo central alrededor del cual están ligados un cierto número de iones, radicales, átomos o moléculas neutras unidas al átomo central, los cuales solamente ocupan una posición coordinada si bien algunos radicales plurivalentes (oxalatos, etilendiamina, etc.) pueden ocupar de posiciones.

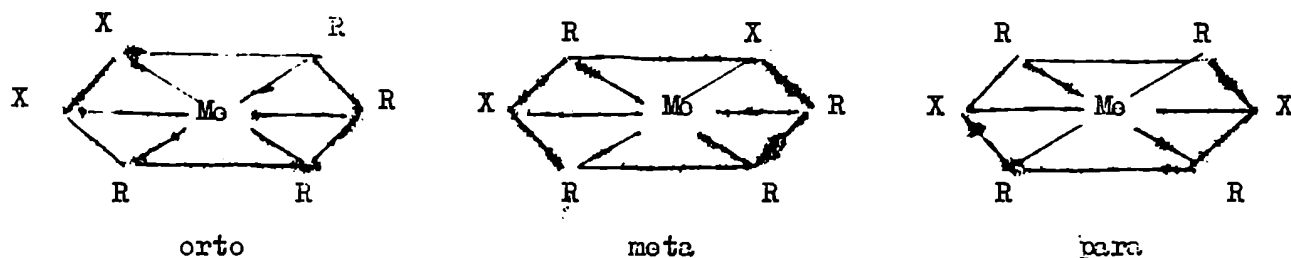
Por lo general la tendencia del átomo central a formar complejos decrece a medida que aumenta el potencial, es así que difícilmente los metales alcalinos forman complejos, en cambio, los metales nobles, que están al final de la serie electroquímica, forman fácilmente complejos.

El número de coordinación es seis para la mayor parte de los elementos y este número es generalmente independiente de la naturaleza de los grupos coordinados. Werner sugirió que los átomos o grupos se disponen simétricamente alrededor del átomo central en forma de un octaedro.

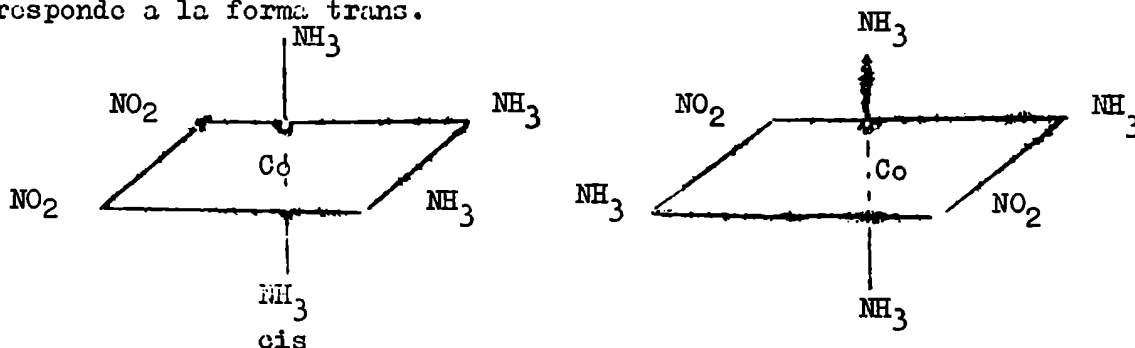
Según esta suposición, en este tipo de compuestos deben existir dos isómeros (cis-trans). Sea el compuesto  $\text{Mo R}_4 \text{X}_2$



En cambio, si se aceptara la posibilidad de que los átomos están dispuestos en un hexágono plano sería posible la existencia de tres isómeros.

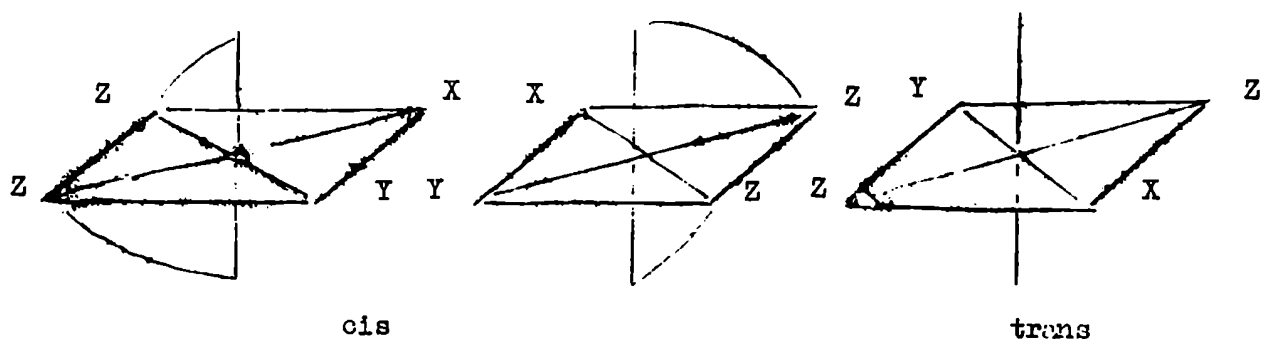


La teoría de Werner vino así a explicar la isomería que existe en algunos de estos complejos y predijo también la existencia de otros isómeros que no se habían observado anteriormente. En este tipo de complejos la isomería que se presenta es siempre del tipo *cis-trans*. Tenemos, por ejemplo, el cloruro de dinitrotetraamino cobáltico que existe en dos formas isómeras, la forma flávica (amarillo dorado), que corresponde al isómero *cis*, y la forma cróica (azafrán) que corresponde a la forma *trans*.

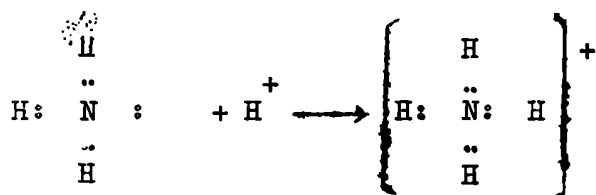


Además, la disposición octaédrica de compuestos tales como  $(\text{NH}_3)_2 (\text{PtCl}_4)$  y  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2$ , han sido confirmada mediante los rayos X.

La teoría de Werner se vió aún más apoyada por la existencia de isómeros ópticos. Estos se originan cuando en dos compuestos isómeros los átomos, o grupos, están dispuestos alrededor del átomo central, en forma tal que ambos isómeros pueden considerarse simétricos con respecto a un plano de simetría. Este fenómeno, llamado *enantiomorfismo*, fué explicado satisfactoriamente por la teoría de Werner, presentándose los isómeros ópticos en la forma *cis* y no en la *trans*.

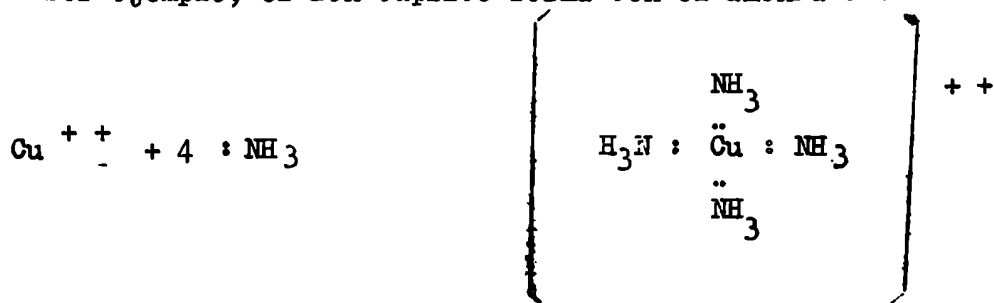


b) La explicación de la formación de complejos mediante las teorías del enlace coordinado. La primera interpretación del enlace coordinado se debe a Sidgwick quien, basándose en la teoría electrónica de la valencia comenzada por Lewis, lo interpretó como un caso especial del enlace covalente en el cual el par de electrones es cedido por un dado átomo o grupo. Es decir que para poder llevarse a cabo un enlace coordinado deben combinarse un átomo o grupo, que posea un par aislado de electrones disponible, con un dado átomo o grupo capaz de aceptar electrones. El caso más simple es la formación del ión amonio a partir de un protón y de una molécula de amoníaco.



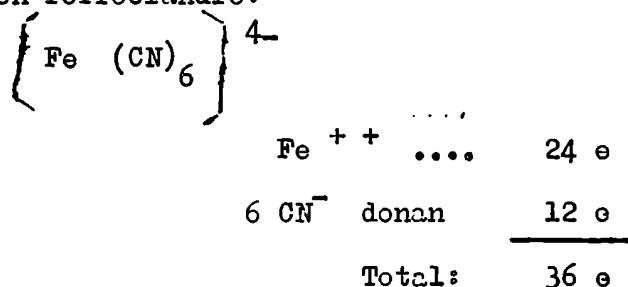
Esto explica la formación de complejos ya que los mismos, salvo algunos tipos de quelatos, se forman, precisamente, cuando en un compuesto existe un par de electrones libres y dicho compuesto reacciona con otro capaz de aceptar ese par de electrones.

Por ejemplo, el ión cúprico forma con el amoníaco el ión cuproamoníaco complejo:



Esta teoría es aceptable en principio pero deben emplearse conceptos más modernos para explicar los fenómenos de diamagnetismo y paramagnetismo en los compuestos complejos.

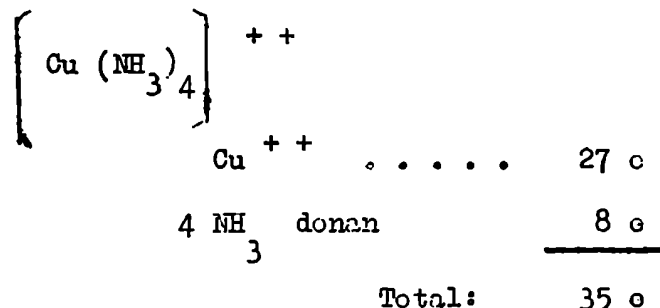
Como se sabe en algunos iones complejos el átomo metálico adquiere la configuración electrónica del gas noble que le precede en la tabla periódica, así por ejemplo el ión ferrocianuro:



que es la configuración electrónica del Kripton.

Esto da una explicación bastante aceptable de la estabilidad de algunos complejos, así como del hecho que dichos compuestos son, sin excepción, diamagnético, ya que no pueden existir electrones no apareados.

Para explicar el paramagnetismos de algunos iones complejos Sidgwick y Bose intentaron relacionar ese hecho con la diferencia entre el número de electrones que rodea al átomo metálico en el ión y el número de electrones que posee el elemento gas inerte más próximo. Por ejemplo en el ión cuproamonico:



el kripton posee 36 electrones, por lo tanto existe una diferencia de un electrón, y por lo tanto deben existir electrones no apareados, los que dan lugar al diamagnetismo, pero esta regla no anda bien con muchos complejos como ser los complejos

4 coordinados planos del níquel, oro y platino, los cuales, a pesar de no poseer el átomo central la estructura de un gas noble, son diamagnéticos, es decir debe descartarse la posibilidad de que existan electrones no apareados.

A esta limitación de la teoría hay que agregar otras dos objeciones que hacen necesaria una revisión de la misma, a saber:

i) Aplicando la teoría de Sidgwick debería producirse una improbable acumulación de carga negativa en el átomo central. Por ejemplo en el ión cobaltianonio  $\left[ \text{Co} (\text{NH}_3)_6 \right]^{+++}$  a las cargas positivas del ión cobáltico se le suman las cargas negativas debidas a la cesión de un electrón por cada grupo amonio, es decir:  $+ 3 - 6 = - 3$

ii) Según la teoría de Sidgwick, el par de electrones del agua, amoníaco y otros grupos coordinantes neutros, responsables de la formación del enlace, es el par  $ls^2$ , es decir corresponden a un subnivel completo el cual no tiene, como es lógico, propiedades de enlace. Para excitar un electrón del par  $s^2$  se requiere una cantidad elevada de energía, por lo que no es fácil explicar el proceso de coordinación.

Si encaramos el problema desde el punto de vista de la teoría de los enlaces híbridos de Pauling podemos establecer que no hay una donación de los electrones  $s^2$  sino que hay una reorganización de los niveles del átomo dados para formar enlaces híbridos. Por ejemplo, en el caso del amoníaco se formarían enlaces híbridos  $sp^3$  que tienen algo de las propiedades dirigidas necesarias para formar un enlace con un buen solapamiento.

La teoría de la hibridación debe aplicarse también al átomo aceptor. En algunos átomos pesados tiene lugar un cierto solapamiento de niveles de energía entre los diferentes grupos cuánticos principales, pudiendo entonces, según Pauling, alterarse la cuantización normal, formándose nuevas órbitas híbridas. En estas órbi-

tas híbridas se sigue cumpliendo la ley de multiplicidad máxima de Hund, es decir que se ocupan con un electrón tantas órbitas como sea posible antes de que tenga lugar apareamiento de electrones. Cada serie de órbitas híbridas, representa una configuración completa, de manera que si los niveles por debajo de las órbitas híbridas formadoras de complejos están completamente llenas, el complejo resultante debe ser necesariamente diamagnético. Esto explica el sorprendente cambio de paramagnetismo a diamagnetismo en muchos compuestos al formar complejos aún cuando el átomo central no llegue a estar rodeado por un número de electrones igual al de un gas noble.

c) Clasificación de los complejos.

En primer término, es necesario dejar aclarado que el compuesto complejo debe persistir como tal en solución.

Esta aclaración es importante ya que algunos compuestos presentan una composición cristalina que podría ser clasificada como la de un complejo de coordinación pero que en solución acuosa pierden esas características disociándose en iones simples y radicales simples, como una sal. Pertenecen a dicha clase los compuestos, aparentemente complejos, que solo pueden ser formulados con dificultad mediante la teoría de Werner y que presentan un número de coordinación 5 ó 7. Se producen, por lo general, cuando cristalizan juntas, en proporciones variables, dos o más sustancias isomorfas, como es el caso del ortosilicato de hierro (fayalita)  $\text{Si O}_4 \text{Fe}_2$  y el ortosilicato de magnesio (forsterita)  $\text{Si O}_4 \text{Mg}$  que cristalizan en el sistema rómbico dando el ortosilicato doble de hierro y magnesio (olivina)  $\text{Si}_2 \text{O}_4 \text{Fe Mg}$ .



Estos compuestos son llamados sales dobles, cristales mixtos o soluciones sólidas y no deben ser confundidos con los compuestos complejos.

Los compuestos complejos se pueden clasificar según que los grupos o radicales ocupen una posición de coordinación o varias. En este último caso los grupos son llamados, en general, grupos multicoordinantes y, en particular, grupos 2,3 o 4 coordinantes según que ocupen 2,3 o 4 posiciones de coordinación. Dentro de estos últimos, los más importantes son los que presentan un grupo 2 coordinante, los cuales son conocidos bajo el nombre de "quelatos".

Desde el punto de vista de su solubilidad en agua y en líquidos polares se puede distinguir el importante grupo de los complejos insolubles en tales líquidos. Dado que los quelatos son, por lo general, insolubles, es común confundir ambos conceptos. Sin embargo, no todos los quelatos son insolubles y, en cambio, algunos complejos que no son quelatos, como el trinitro triamminocobáltico  $\left[ \text{Co} \left( \text{NH}_3 \right)_3 \left( \text{NO}_2 \right)_3 \right]$  son insolubles en agua y otros líquidos polares. Se reserva el nombre de complejos internos a los quelatos insolubles en agua.

Los complejos internos tienen la propiedad de ser solubles en solventes no polares y poseen, por lo general, colores llamativos. Por sus propiedades tienen especial importancia como reactivos analíticos y como pigmentos y colorantes.

d) Condiciones para la formación de quelatos.

Los quelatos se forman cuando un átomo metálico se une a diferentes átomos de una misma molécula, formándose un anillo heterocíclico.

Por regla general los quelatos se forman con moléculas orgánicas aunque también suelen formarse con moléculas inorgánicas.

La formación de dichos anillos se lleva a cabo, por lo general, por medio de una valencia primaria y una secundaria, es decir por una covalencia y un enlace coordinado. Sin embargo se conocen quelatos formados por dos enlaces coordinados o bien por dos covalencias.

Para que la molécula sea capaz de formar el anillo debe poseer las características que se enuncian más abajo, teniendo en cuenta los tipos de uniones que forman el anillo.

Si aceptamos la clasificación de Sidwick tenemos tres tipos fundamentales de quelatos para los cuales deben tenerse en cuenta las siguientes consideraciones.

Tipo A formado por anillos en los cuales los enlaces se vuelven idénticos a las uniones covalentes. Para obtener este tipo de anillos no es indispensable que la molécula posea una estructura que permita la formación de enlaces coordinados (Condición 2), pudiendo formarse con moléculas que contienen dos grupos ácidos salificables) (Condición 1 ).

Tipo B formado por anillos que contienen una unión covalente y una coordinada.

Este es el caso más general, siendo necesario que la molécula que lo forma posea un grupo ácido salificable (Condición 1 ) y un grupo capaz de formar un enlace coordinado (Condición 2 ).

Tipo C formado por anillos que contienen dos enlaces coordinados. Para obtenerse este tipo de anillo no es necesario que la molécula cumpla con la condición 1 pero si es necesario que posea dos grupos capaces de formar enlaces coordinados (Condición 2 )

Pasando ahora a las condiciones generales que debe cumplir una molécula

para poder formar anillos quelatos, y teniendo en cuenta las consideraciones enunciadas más arriba, podemos indicar las siguientes:

i) La molécula debe poseer grupos ácidos salificables capaces de reaccionar con el ión metálico (salvo para el tipo C). Entre los grupos ácidos salificables más importantes tenemos los siguientes:

grupo hidróxilo - OH  
grupo sulfhidrilo- SH  
grupo carboxilo - COOH  
grupo sulfónico - SO<sub>3</sub>H  
grupo sulfínico - SO<sub>2</sub>H  
grupo arsénico - AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>  
grupo oxima >NOH  
grupo imino >N-H

No es indispensable la presencia de uno de los grupos anteriormente citados pudiendo formarse el mismo por un reordenamiento molecular.

ii) Que la molécula posea una estructura que permita la formación de enlaces coordinados, es decir que posea grupos capaces de donar un par de electrones (salvo para el tipo A).

En la generalidad de los casos, esta condición depende de la presencia en la molécula de átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno que se encuentran, generalmente, formando los siguientes grupos:

carbonilo >CO  
tiocarbonilo >CS  
amina primaria - NH<sub>2</sub>

amina secundaria	—	NHR
amina terciaria	—	NR 2
nitroso	—	NO
nitro	—	NO <sub>2</sub>

La presencia adicional de átomos de nitrógeno o de dobles enlaces de átomos de carbono, en cadenas abiertas o cerradas, aumentan la posibilidad de formación de enlaces coordinados.

iii) La quelación depende también, en gran parte, de la posición relativa que ocupan los grupos en la molécula.

Dichos grupos deben estar colocados en forma tal, que el anillo que se forme contenga preferentemente 5 o 6 átomos, si bien se conocen ciclos de 3 átomos y de hasta 32.

Esta condición se encuentra explicada por la teoría de las tensiones de Baeyer, la cual supone que el ángulo que forman las uniones de valencia de un átomo tiene, como valor natural, el determinado por un modelo atómico que en el caso del carbono sería un tetraedro regular en el cual el átomo de carbono ocupa el centro y las uniones de valencia se encuentran dirigidas hacia los vértices.

Haciendo un cálculo matemático, dicho ángulo deben tener un valor de  $109^{\circ} 28'$ . Ahora bien, si consideramos que los átomos que forman un ciclo se encuentran en un mismo plano y que las tensiones se distribuyen por igual, podemos calcular que para estructuras cíclicas de diferentes números de átomos, corresponden los siguientes ángulos entre las uniones de valencia:

ciclo de 3 átomos	60°
ciclo de 4 átomos	90°
ciclo de 5 átomos	108°
ciclo de 6 átomos	120°
ciclo de 7 átomos	128° 34' 17"
ciclo de 8 átomos	135°

Si hallamos la diferencia entre el ángulo teóricamente normal y el ángulo que forma el anillo encontramos los siguientes valores:

ciclo de 3 átomos	$109^{\circ} 28' - 60^{\circ} = 49^{\circ} 28'$
ciclo de 4 átomos	$109^{\circ} 28' - 90^{\circ} = 19^{\circ} 28'$
ciclo de 5 átomos	$109^{\circ} 28' - 108^{\circ} = 1^{\circ} 28'$
ciclo de 6 átomos	$109^{\circ} 28' - 120^{\circ} = - 10^{\circ} 32'$
ciclo de 7 átomos	$109^{\circ} 28' - 128^{\circ} 34' 17'' = - 19^{\circ} 6' 17''$
ciclo de 8 átomos	$109^{\circ} 28' - 135^{\circ} = - 25^{\circ} 32'$

Como se puede ver las condiciones más favorables se presentan para los ciclos de 5 y 6 átomos.

Esta teoría es solo aproximada ya que la distribución de las tensiones en una estructura cíclica puede variar para anillos del mismo número de enlaces, dependiendo de la naturaleza de los átomos que lo componen. Tampoco se acepta, actualmente, la representación tetraédrica del átomo de carbono.

Sin embargo la teoría resulta útil ya que, en la práctica, la mayoría de los ciclos contienen 5 o 6 átomos.

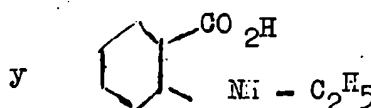
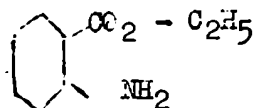
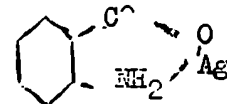
iv) Finalmente, la formación de anillos quelatos depende, en gran grado, del átomo metálico que forma parte del anillo. Por ejemplo, la sal de cobre del ácido aminoacético es un complejo interno típico, en cambio, las sales correspondientes de zinc y cadmio son conductoras en soluciones acuosas.

e) Comprobación de la existencia de anillos quelatos. La existencia de anillos quelatos se pone en evidencia por una serie de hechos entre los cuales merecen destacarse los siguientes:

i) Con dichos compuestos fallan las reacciones analíticas que se utilizan normalmente para poner en evidencia la existencia del metal. Esto indica la ausencia de iones simples de dicho metal, hecho que también puede ponerse en evidencia por la medición de la conductividad.

ii) Los grupos funcionales orgánicos responsables de la formación del anillo toman parte por igual en las reacciones que resultan de abrir el anillo.

Así, en la reacción de la sal de plata del ácido antranílico con el yoduro de etilo se forman los derivados amino y éster



iii) Los compuestos quelatos están saturados y no admiten grupos adicionales, como ser amoníaco.

iv) Los grupos funcionales orgánicos que intervienen en el anillo quelato, salvo en el caso en que se produce la rotura del anillo, no son reactivos.

v) En base a la estructura del quelato se pueden producir ciertos isómeros, habiéndose comprobado en muchas sustancias la existencia de los mismos.

f) Propiedades fundamentales de los quelatos que contienen una unión coordinada.

Los compuestos quelatos que contienen una unión coordinada, y especialmente los llamados complejos internos, presentan algunas particularidades que los distinguen de las sales comunes y aún de los otros tipos de quelatos.

La unión coordinada da al compuesto algunas propiedades peculiares por el

hecho de que dicha unión es rota más fácilmente que una covalencia normal, pero no presenta la facilidad de reaccionar, como acontece con las uniones electrovalentes. Además la unión dirigida introduce un disturbio electrostático en la molécula lo que origina un fuerte cambio exterior.

Son dignas de comentarse, al respecto, las propiedades siguientes:

i) Volatilidad. En las moléculas ionizadas el gran campo eléctrico de las moléculas se refleja en la baja volatilidad de la sustancia. Un efecto similar, pero en menor escala, se observa en los compuestos que contienen enlaces coordinados, no presentándose este efecto en las moléculas que poseen exclusivamente enlaces covalentes. Paralelamente, los puntos de ebullición de los compuestos más volátiles, son más bajo que la de los compuestos menos volátiles. La mayoría de los complejos quelatos poseen una unión coordinada y no presentan electrovalencia, por lo tanto su volatilidad es moderada y su punto de ebullición relativamente alto, pero menor que la de los isómeros que presentan solo covalencia.

ii) Constante dieléctrica. La constante dieléctrica es una medida del trabajo que debe entregarse un campo eléctrico externo para orientar las moléculas. Esta constante depende del momento dipolar de la molécula siendo alta en los electrolitos y muy bajas en las moléculas que solo poseen enlaces covalentes. Las moléculas que poseen enlaces covalentes presentan valores intermedios. Los compuestos quelatos se encuentran, por regla general, en este último caso.

iii) Solubilidad. Los complejos internos son escasamente solubles en agua y completamente solubles en líquidos no polares. Esto contrasta con las sales las cuales son por lo general solubles en agua o insolubles en líquidos no polares.

iv) Paracoro. El volumen molecular de un compuesto es afectado por la atracción intermolecular, la cual es motivada por el campo eléctrico de la molécula. Una unión iónica hace que el volumen molecular sea menor que si solo existieran uniones covalentes, y, como es de esperar la unión coordinada tiene un efecto intermedio.

Estos fenómenos influyen sobre el paracoro, valor obtenido mediante la fórmula de Mac Lood

$$P = \frac{M}{D - d} \sqrt[4]{A}$$

siendo:

P = el paracoro

M = la masa molecular del cuerpo puro

D = la densidad del líquido

d = la densidad del vapor saturado

A = la tensión superficial

El paracoro de una molécula en particular es igual a la suma de los paracoros de los átomos constituyentes más la suma de otros valores determinados para cada tipo de unión particular como ser dobles enlaces, triples enlaces, anillos bencénicos, etc.

El valor del paracoro para la estructura covalente simple es 0, en cambio la electrovalencia disminuye el valor del paracoro molecular ya que su valor es - 1,6, una doble unión covalente presenta un paracoro igual a + 23,2, mientras que el de la unión coordinada es 21,6, es decir 1,6 menos que para una doble unión covalente.



### 3) Teoría de los colorantes.

a) Introducción. Sabemos que el color de una sustancia depende de su capacidad para absorber radiaciones luminosas cuyas longitudes de onda están comprendidas en las regiones del espectro visible (3900 Å a 4000 Å).

Si, por ejemplo, una sustancia absorbe en todas las longitudes de onda del espectro visible menos en las correspondientes al rojo, la sustancia se verá de color rojo. Si por el contrario la sustancia absorbe solamente las radiaciones de longitudes de ondas correspondientes al rojo la sustancia aparecerá del color complementario, es decir, azul verdoso.

Si una sustancia absorbe todas las radiaciones del espectro visible se denomina negra. Si refleja todas las radiaciones del espectro visible se denomina blanca. En cambio si las radiaciones se transmiten a través de la sustancia sin ser absorbidas ni reflejadas, la sustancia se denomina incolora.

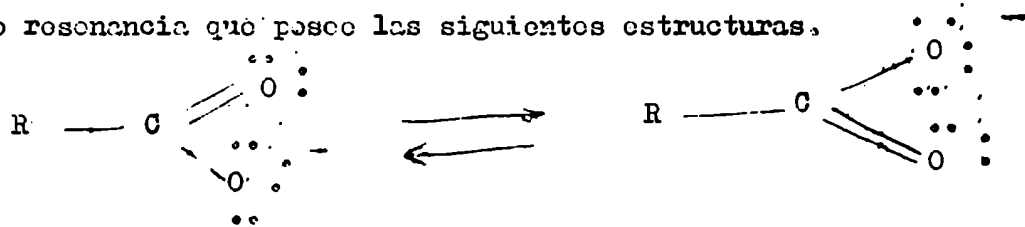
b) Teoría de la Resonancia. Se conoce bajo el nombre de mesomería o resonancia al fenómeno que se presenta en algunas moléculas que pueden ser representadas en dos o más formas distintas y en las cuales las posiciones de los átomos permanecen invariables y las energías de los diversos estados no difieren apreciablemente unas de otras. En estos estados la energía potencial negativa es mayor que en cualquiera de las estructuras intermedias y las distancias interatómicas son más cortas. Este fenómeno no debe ser confundido con la tautomería en la cual existe oscilación entre las distintas fórmulas, en la mesomería, en cambio, la densidad electrónica está más bien igualada, como corresponde a un estado intermedio. Otra diferencia fundamental es que cuando las formas límites tienen momentos dipolares grandes, pero opues

tos, el efecto de resonancia puede disminuir o incluso anular el momento dipolar, en cambio, en una mezcla tautómera el momento dipolar sería elevado, ya que correspondería a la media de los momentos de las estructuras separadas.

Desde el punto de vista de la teoría de las orbitales moleculares, se entiende como resonancia al fenómeno representado por una estructura molecular en las cuales existen orbitales moleculares que abarcan más de dos núcleos positivos.

Es particularmente interesante el estudio de la resonancia en los compuestos orgánicos. Tomemos el caso del ión carboxilato  $R-COOH$ .

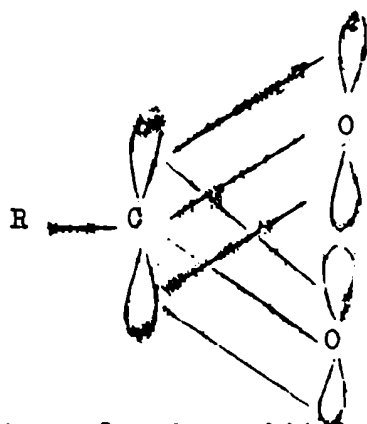
En las interpretaciones más corrientes se considera que en la resonancia ocurre un desplazamiento de electrones que oscilan dando lugar a dos o más estructuras límites, llamándose a los compuestos que presentan estas características híbridos de resonancia. Por ejemplo, se considera que el ión carboxilato es un híbrido de resonancia que posee las siguientes estructuras.



Esta interpretación no es la correcta pero es la más difundida porque es fácil visualizarla. La interpretación correcta sería la siguiente: sabemos que la estructura electrónica del carbono es la siguiente  $Ks^2, Ls^2, Lp^1, Lp^1$ , los electrones  $Ks^2$  no actúan como electrones de valencia mientras que los otros  $s^2p^2$  se distribuyen, según Pauling, en orbitales híbridos  $sp^3$  que forman enlaces equivalentes entre sí. De los cuatro electrones disponibles uno está unido a la cadena hidrocarbonada y otros dos a los átomos de oxígeno (un electrón para cada átomo) quedando disponible un electrón. Ahora bien sobre cada átomo de oxígeno existe un electrón disponible y como en la ionización del protón el grupo carboxilo adquiere un nuevo electrón quedan por lo tanto, cuatro electrones disponibles.

Para la ubicación de estos electrones puede tenerse en cuenta la disposición de los híbridos de resonancia pero, es más exacto, adoptar el método de Hund y Mulliken de las órbitas moleculares.

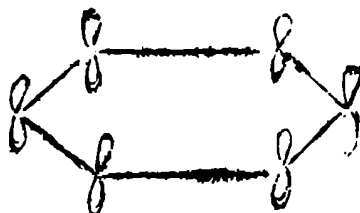
Según este método existe la posibilidad de la formación de orbitales moleculares que engloben a los tres núcleos, habiendo dos orbitales moleculares posible en este caso, uno con un plano nodal y otro con dos planos nodales. En ambos casos el par de electrones tendría una energía menor que en cualquiera de las formas de resonancia explicadas al principio. Como son cuatro los electrones ambos orbitales moleculares estarían completos con dos electrones cada uno siendo entonces la representación más acertada la siguiente:



Pudiendo representarse los dos orbitales moleculares en la siguiente forma



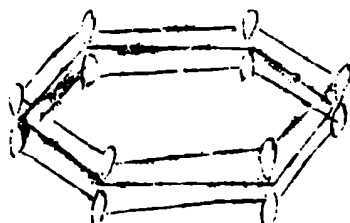
Un caso interesante de la resonancia es el benceno en el cual, como sabemos queda disponible un electrón en un orbital p, en cada átomo de carbono es decir



Si intentáramos explicar la resonancia por la formación de híbridos tendríamos las siguientes disposiciones:



Sin embargo, de acuerdo a las últimas teorías, lo más aceptado es que se formen orbitales circulares de tipo  $\pi$  que abarquen los seis átomos de carbono.

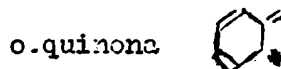
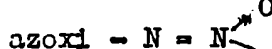
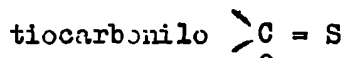
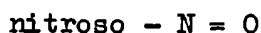
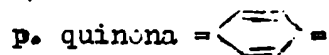
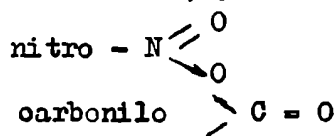


Como son seis los electrones disponibles deben existir tres orbitales circulares del tipo  $\pi$ , uno con un plano nodal coincidente con el plano del anillo, con lo que la disposición es semejante al de dos argollas superpuestas y las otras dos orbitales con 2 planos nodales cada una, un plano nodal coincidente con el plano del anillo y otro perpendicular al mismo.

c) Estudio de los colorantes orgánicos de acuerdo con los principios de la teoría de la resonancia. Los fenómenos del color en los compuestos orgánicos pueden estudiarse de acuerdo a los principios de la teoría de la resonancia la cual postula:

1) Que la mayor parte de los compuestos orgánicos poseen la propiedad de absorber selectivamente la luz, pero en la gran mayoría de los casos dicha absorción tiene lugar en la región espectral del ultravioleta. La extensión de la banda de absorción desde la zona del ultravioleta hasta la parte visible del espectro está relacionado con el aumento de la resonancia.

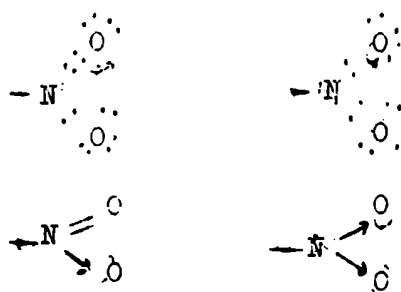
Los grupos que aumentan la resonancia, y por lo tanto el color, son llamados cromóforos, y son ellos



Las características de estos radicales son atribuidas en forma condicional al desplazamiento de un par electrónico.

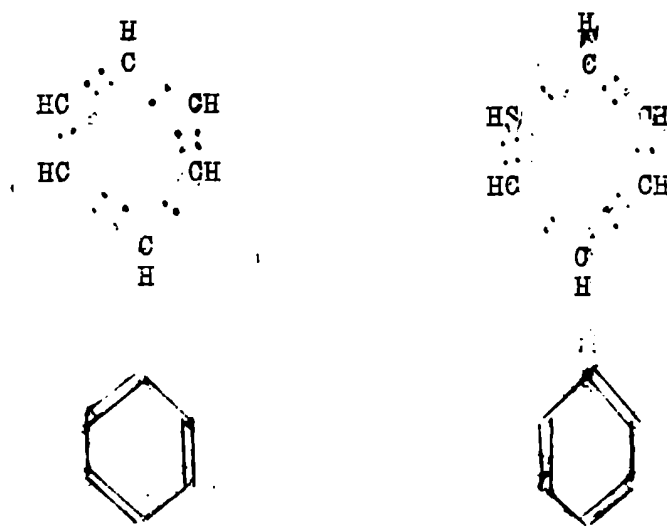
El átomo del cual se han desplazado los electrones se transforma así en un átomo ácido o electrofílico, es decir aceptor de electrones.

por ejemplo el grupo nitro

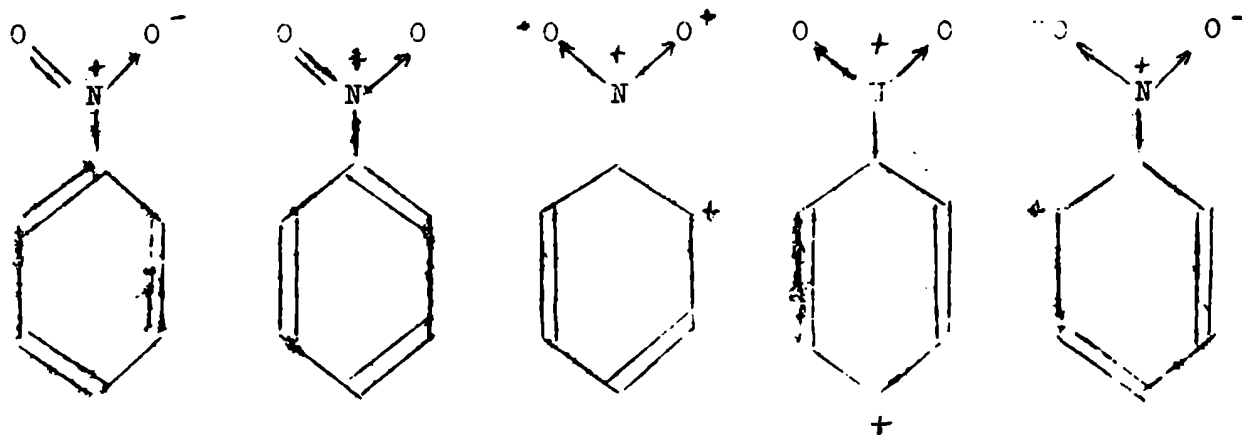
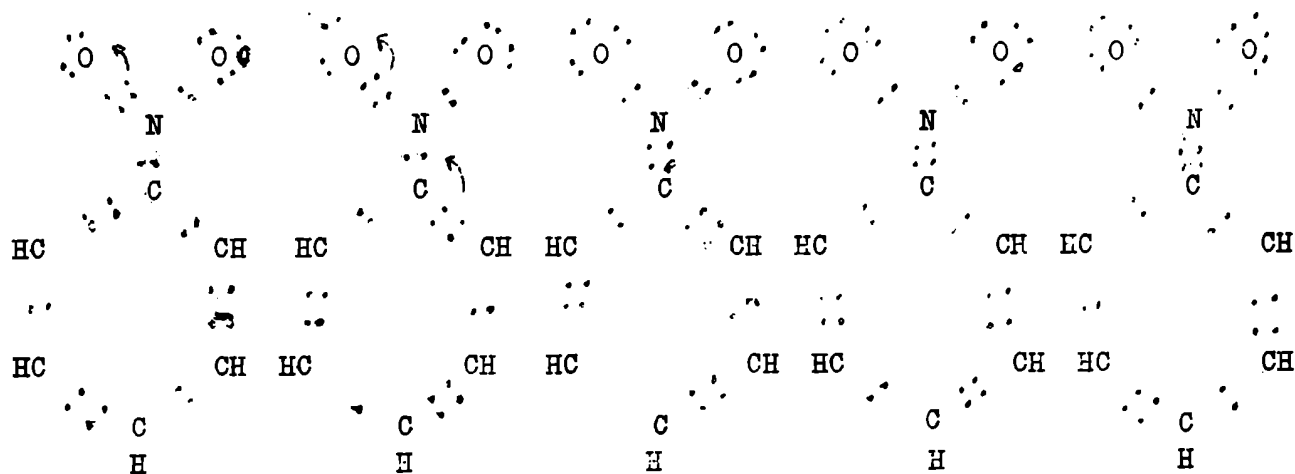


Veamos la influencia del grupo nitro en el nitro-benceno.

Sabemos que el benceno es incoloro y sus principales estados de resonancia son:

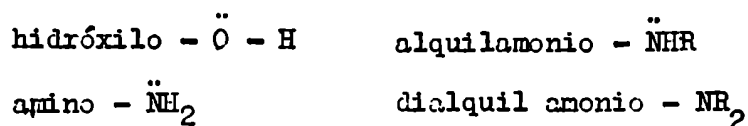


Mientras que el nitrobenzono tiene un color amarillo bien visible, sus principales estados de resonancia, debido a la presencia del grupo nitro son:

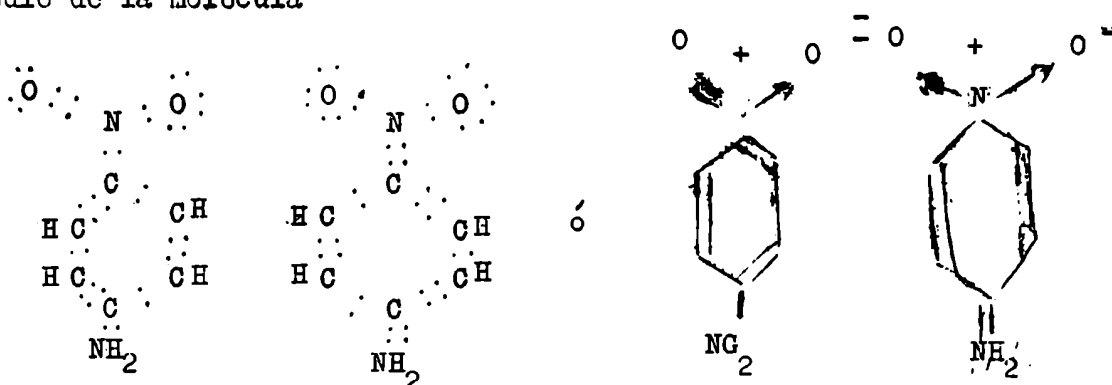


ii) Si un grupo dador de electrones, electrodonante o básico, está unido a la molécula en posición orto o para con respecto al grupo electrófilo, la estructura quinónica contribuirá mucho al estado medio de la molécula, ya que

grupo dador de electrones tomará la carga positiva con más facilidad que el átomo de carbono. En consecuencia aumenta el color. Estos grupos son llamados auxocromos y son ellos



Por ejemplo la nitroanilina es de color naranja, mientras el nitrobenzeno es amarillo. Ello se debe a la mayor contribución de la estructura quinónica al estado medio de la molécula

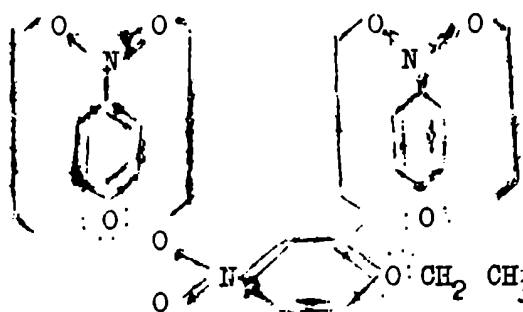


Con respecto a los auxocromos podemos hacer notar lo siguiente:

a) Los auxocromos pueden formar sales. El grupo hidróxilo forma sales con las bases y el grupo amino con los ácidos. La mayor parte de los colorantes son sales y el color se halla intimamente ligado a la resonancia en el ión del colorante. Cualquier cambio en el sistema que disminuya la ionización ocasionará por lo general una disminución correspondiente del color.

Así p. ej. el p nitrofenol (ionizable) es rojo en solución alcalina pero su éter y etílico el p. nitrofenetol no puede ionizarse y es incoloro





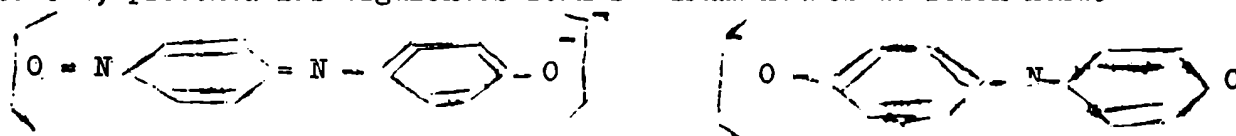
anión de la sal sódica del p.nitrofenol .

en cambio el p.nitrofenetol no se ioniza y

por lo tanto no se presenta la forma quinónica.

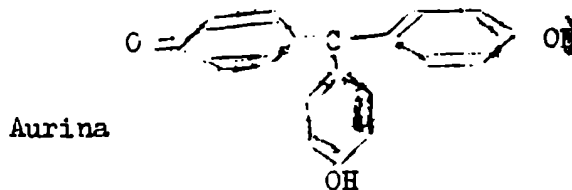
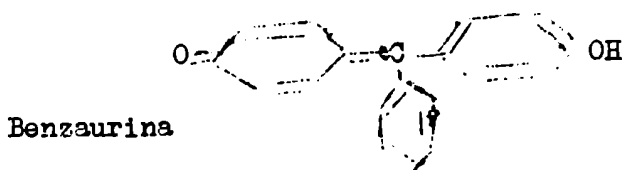
b) El auxocromo y el cromóforo no necesitan estar unidos al mismo núcleo bencénico, en realidad el color suele ser mucho más intenso cuando se encuentran en diferentes núcleos.

Por ejemplo el indofenol, que si bien no es lo suficientemente estable como para ser utilizado como colorante, tiene , en solución alcalina un fuerte color violeta, presenta las siguientes formas fundamentales de resonancia.



c) Los auxocromos no solo influyen sobre el color del colorante sino que también contribuyen a fijarlo a la fibra.

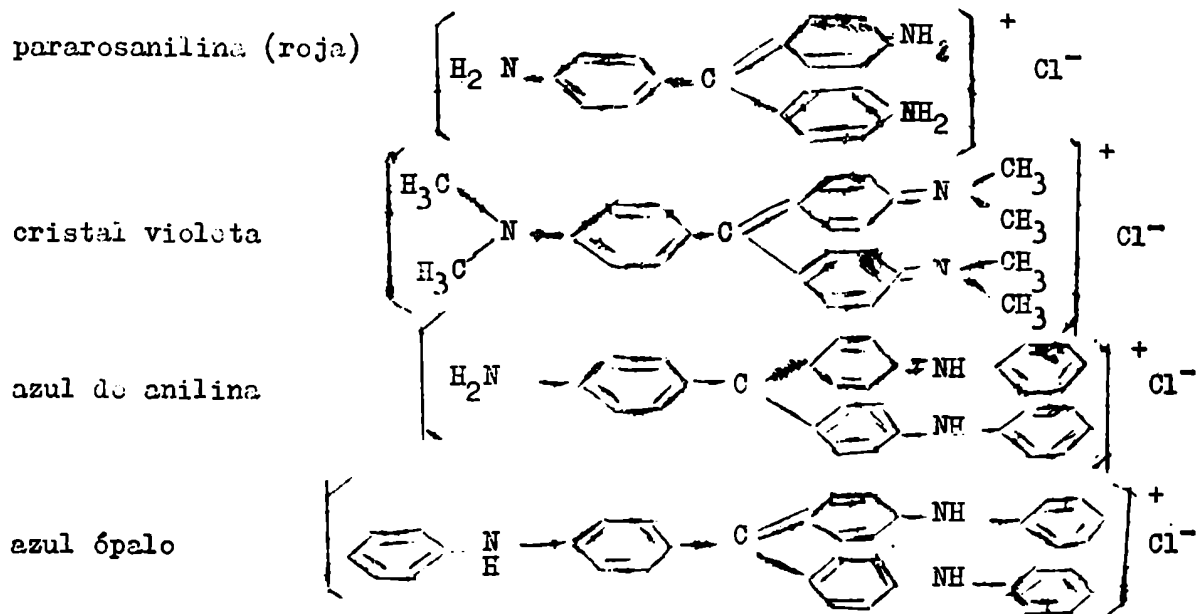
El hecho de que la benzaurina sea de poca utilidad como colorante se explica probablemente, por la carencia de un número suficiente de auxocromos. La introducción de un grupo hidroxilo adicional en el grupo bencénico forma otro colorante, la aurina, cuya sal disódica en solución tiene un bello color rojo, y se utiliza para colorear diversos papeles.



d) Existen radicales que substituidos en los auxocromos influyen sobre el color del colorante. Los que acentúan el color se llaman Batocrómicos y los que disminuyen el color Hipsocrómicos.

Los grupos alquílicos y arílico son batocrómicos y los radicales ácidos, como p. ejemplo el acetilo, son hipsocrómicos. La incorporación de hipsocrómicos puede hacer que el colorante se vuelva incapaz de fijarse a la tela que se va a teñir.

Veamos p. oj. el efecto que produce la introducción de grupos batocrómicos en la pararosánilina




iii) Los grupos carboxilo y sulfónico, así como los halógenos, se encuentran, con frecuencia, presentes en los compuestos coloreados, pero solo tienen un ligero efecto como cromóforos o auxocromos.

#### 4) Los colorantes nitrosados

Son los derivados nitrosados de los compuestos fenólicos, teniendo importancia industrial los complejos de hierro (ferroso) del ácido nitroso 1 naftol 2 sulfónico 6 llamado verde naftol B y del nitroso 1 naftol 2, llamado verde pigmento B.

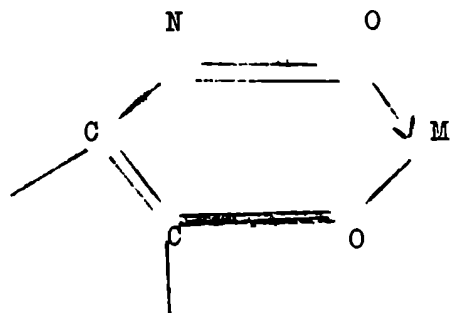
Ambos son derivados del  $\beta$  nitroso naftol (nitroso 1 naftol 2) el cual de acuerdo con lo que hemos explicado en el capítulo relacionado con la teoría de los complejos, se encuentra en excelentes condiciones para dar quelatos. En efecto

de su fórmula  OH podemos deducir.

i) el compuesto posee un grupo ácido salificable (-OH) que puede reaccionar con un ión metálico.

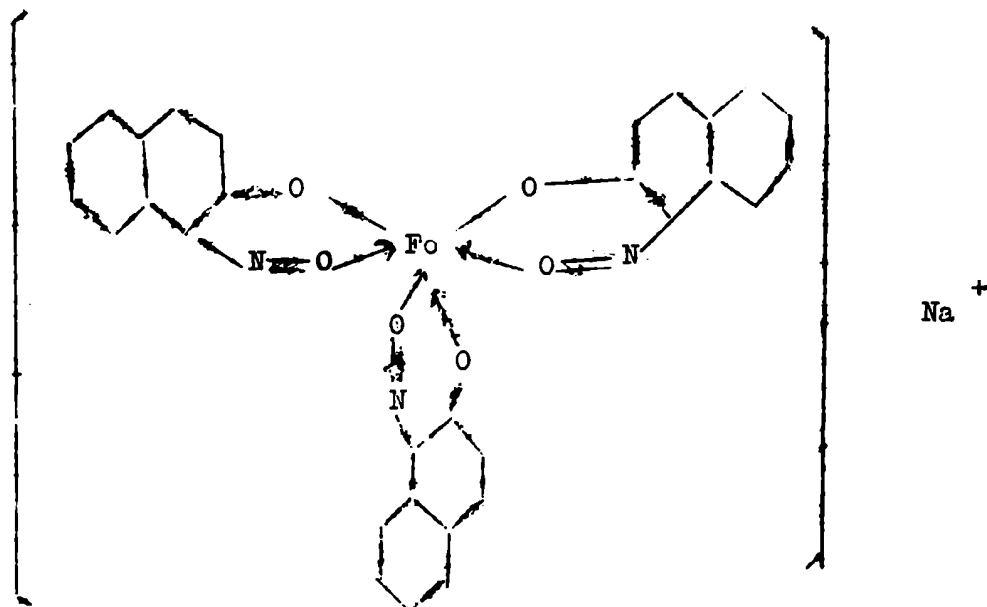
ii) el compuesto posee un grupo capaz de donar un par de electrones (-NO)

iii) en la quelación el anillo formado comprende a 6 átomos y, como sabemos los casos más favorables son cuando el anillo abarca 5 ó 6 átomos.



Es decir que el  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol se encuentra en excelentes condiciones para formar quelatos del tipo B, que son los más comunes.

Ahora bien, el  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol tiene un grupo cromóforo (el grupo nitroso) y un grupo auxocromo (el grupo hidroxilo) en posición orto, es decir que de acuerdo con lo visto en el capítulo relativo a la teoría de los colorantes, el mismo debe ser coloreado y, efectivamente, es amarillo. Lógicamente si este compuesto se combina con un elemento del grupo llamado "metales emparentados", que tienen orbitales incompletos y que por lo tanto poseen resonancia y dan compuestos coloreados, el compuesto resultante debe ser indudablemente coloreado, así la laca de hierro que nos interesa en este trabajo, es verde, y la laca de cobalto es roja: las posibilidades teóricas de que la laca resultante es coloreada, se encuentran aumentadas si, de acuerdo con una publicación de Pflitzner, la fórmula del verde pigmento B fuera la siguiente:



En este caso la resonancia resultaría aumentada por el hecho de poseer la molécula, tres grupos  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol que poseen resonancia.

Esta fórmula de Pfitner presenta dificultades teóricas por ser iónica, lo que no explicaría el hecho de que la laca es insoluble en agua, sin embargo, en la práctica, es necesario agregar hidróxido de sodio para precipitar la laca, lo que explicaría la presencia del catión sodio en la fórmula de Pfitner.

## B - PARTE EXPERIMENTAL

### 1. Métodos de obtención

La preparación de la laca de hierro del  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol no ofrece la posibilidad de grandes variantes reduciéndose la preparación a dos procesos fundamentales a) preparación del  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol y b) formación de la laca.

Para la preparación del  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol se han seguido las indicaciones del Colour Index, a saber : "11,5 kg de  $\beta$  naftol se disuelven en 11,5 kg de

de hidróxido de sodio al 33 % y 100 dm<sup>3</sup> de agua caliente, se enfrían a 4 C - 5 C con hielo y se agregan 7 kg de nitrito de sodio disueltos en 100 dm<sup>3</sup> de agua fría y 24 kg de ácido clorhídrico (  $\rho$  1,15) diluido con 200 dm<sup>3</sup> de agua con agitación y se deja reposar durante varias horas . Se filtra el precipitado amarillo y se lava con salmuera al 10 % . " En los ensayos se han respetado estas indicaciones pero utilizando cantidades molares equivalentes y se tuvo en cuenta, además, las indicaciones de la enciclopedia Ullmann (tomo XII pag. 443) que indica que el  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol "se prepara según la DRP 25469 (Friedländer 1,335) dejando actuar una solución de nitrito en una solución acidulada de  $\beta$  naftol finamente dividido tal como se obtiene por precipitación del mismo con ácido clorhídrico de una solución diluida y fría en lejía de sosa".

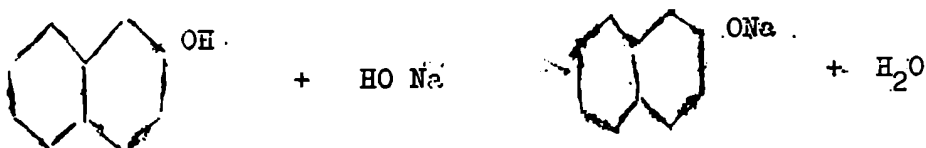
Con respecto a la preparación de la laca se tuvo en cuenta las indicaciones de la Enciclopedia Grignard" (tomo XXII pág. 234) según la cual el verde pigmento  $\beta$  "se obtiene a partir de nitroso 1 naftol 2 por acción del bisulfuro de sodio y luego adición de una sal ferrosa y por último precipitación con la soda", así como la fórmula propuesta por Pfittner que aparece en la citada obra. .

Se considera, sin embargo, que la adición del bisulfito tenía solamente por objeto solubilizar al  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol, lo que parece haber sido comprobado con los ensayos efectuados.

## 2. ENSAYOS

### a) Solubilización del $\beta$ naftol.

Como etapa previa para nitrosar el  $\beta$  naftol es necesario solubilizar el mismo por formación del  $\beta$  naftolato de sodio, tratándolo con hidróxido de sodio, a saber:



lo que se puede conseguir de dos maneras distintas.

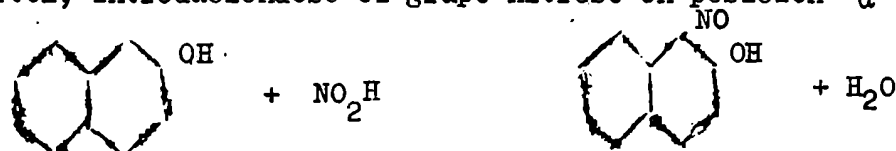
i) tratando ~~con~~ mol (144 g) de  $\beta$  naftol con 144 g de solución al 33 % de hidróxido de sodio y luego con un  $\text{dm}^3$  de agua caliente. Los ensayos efectuados se llevaron a cabo utilizando la décima parte de los reactivos indicados y se pudo comprobar que son necesarios ciertos cuidados, a saber: la solución de hidróxido de sodio debe ser agregada lentamente y empastando bien, iguales cuidados se deben tener al agregar el agua caliente, que en todos los casos se empleó hirviendo, de otra manera puede quedar  $\beta$  naftol sin disolver y es necesario agregar algunos gramos de hidróxido de sodio sólido y esperar un tiempo para que la solubilización sea completa.

ii) Tratando 1 mol (144 g) de  $\beta$  naftol con 144 g de solución al 33 % de hidróxido de sodio y una pequeña cantidad de alcohol etílico y luego con 1  $\text{dm}^3$  de agua fría. Los ensayos efectuados se llevaron a cabo utilizando la décima parte de los reactivos indicados y 20  $\text{cm}^3$  de alcohol etílico, observándose que en comparación con el primer método, requiere menos cuidados y la solubilización

es más rápida. Este método, si bien requiere gasto de alcohol etílico, tiene la ventaja de que no es necesario utilizar agua caliente, siendo, por lo tanto, más fácil llevarlo a la temperatura de 4 C a 5 C, necesaria para nitrificar.

b) Nitrosación.

La nitrosación se lleva a cabo haciendo reaccionar el naftolato de sodio con nitrito de sodio y ácido clorhídrico. El ácido nitroso formado se combina con el  $\beta$  naftol, introduciéndose el grupo nitroso en posición  $\alpha$



La reacción es casi estequiométrica pues, para un mol de  $\beta$  naftol, se emplea 1,25 moles de nitrito de sodio y el rendimiento obtenido es de alrededor del 90 %.

El nitrito de sodio se emplea disuelto en agua, 87,5 g de nitrito de sodio en 1 dm<sup>3</sup> de agua. La solución de ácido clorhídrico que se debe emplear para un mol de  $\beta$  naftol, se obtiene diluyendo 250 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico con 2,5 dm<sup>3</sup> de agua. Con soluciones más concentradas, en especial si la solución de ácido es más concentrada, se corre el riesgo de que el producto se resinifique. La temperatura de trabajo debe estar comprendida entre los 4 C y los 5 C y los reactivos deben agregarse lentamente y agitando muy bien. Deben cuidarse estos detalles de técnica ya que de otra manera el producto se resinifica.

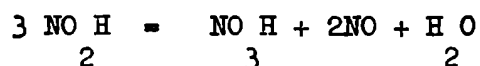
Los reactivos pueden agregarse de la siguiente manera: primero el nitrito de sodio y después el ácido clorhídrico, o bien primero el ácido clorhídrico con lo cual precipita el  $\beta$  naftol finamente dividido y luego el nitrito de sodio.



El segundo método parece ser más práctico ya que se puede trabajar con mayor velocidad y se corre menor peligro de formar resinas.

Una vez obtenido el  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol se deja reposar durante varias horas, se filtra y el precipitado amarillo se lava con solución al 10 % de cloruro de sodio.

Un tercer método podría ser el de formar previamente el ácido nitroso haciendo reaccionar el nitrito de sodio con el ácido clorhídrico, pero este método es inaplicable porque el ácido nitroso así formado se descompone rápidamente según la siguiente ecuación:



Los ensayos efectuados se llevaron a cabo utilizando un décimo de mol de  $\beta$  naftol, es decir, con las siguientes cantidades de reactivos:

nitrito de sodio: 8,75 g disueltos en 100 cm<sup>3</sup> de agua

ácido clorhídrico: 25 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico (d:1,19) disueltos en 250 cm<sup>3</sup> de agua

Se procedió tomando las precauciones indicadas anteriormente, se filtra por Buchner haciendo vacío. Se recrystalizó el producto con alcohol etílico de 96 % en volumen y se llevó a sequedad hasta constancia de peso.

Se efectuaron tres ensayos, obteniéndose los rendimientos que se indican a continuación, calculados tomando como rendimiento teórico 17,30 g de  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol.

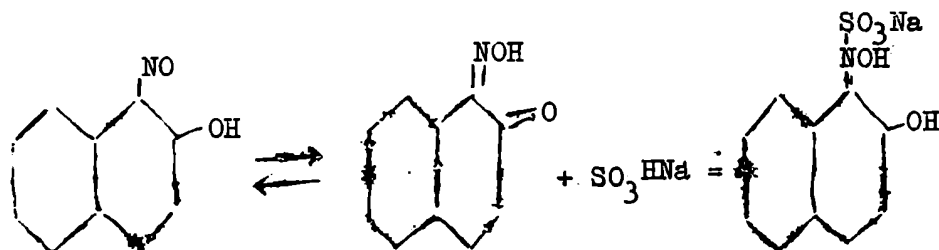
El primer ensayo se llevó a cabo agregando en primer lugar la solución de nitrito de sodio y luego la solución de ácido clorhídrico, se obtuvieron 15,47 g de  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol, lo que representa un rendimiento del 89,4 %.

El segundo ensayo se llevó a cabo agregando en primer lugar la solución de ácido clorhídrico y luego la solución de nitrito de sodio, se obtuvieron 15,47 g de  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol, lo que representa un rendimiento del 93,1 %.

El tercer ensayo se llevó a cabo como el segundo, pero utilizando  $\beta$  naftol disuelto con solución de hidróxido de sodio y alcohol etílico. Se obtuvieron 15,73 g lo que representa un rendimiento del 90,9 %.

c) Tratamiento con bisulfito de sodio.

Si bien Grignard (Tomo XXII pág. 234) indica como paso previo a la formación de la laca, el tratamiento con bisulfito de sodio, de los ensayos efectuados (ver párrafo B 2e, ensayo N° 6) se deduce que el añadido de bisulfito no varía sensiblemente el rendimiento ni las características del material. La única ventaja práctica es que con concentraciones elevadas de bisulfito es posible disolver el  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol por formación del derivado bisulfitico correspondiente que según H.E. Fierz David y L. Blangoy-Grutlegendo Operationen der Farbonchemie, Wien 1947, pág. 192, se ía:



Esto puede resultar práctico cuando se trabaja con  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol en polvo pero, aparentemente, no existe ninguna ventaja en emplear bisulfito cuando se trabaja con el  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol en pasta, tal como se lo obtiene luego de filtrarlo, sin secar.

d) Formación de la laca. La laca se forma añadiendo al  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol, o a su combinación bisulfítica, solución de sulfato férrico y luego solución de hidróxido de sodio, con la que precipita, la laca obtenida se filtra, se lava y se seca.

Del ensayo B2 o 1 se deduce que los resultados no varían mucho trabajando en frío o en caliente, en cambio aumenta el rendimiento cuando se aumenta la cantidad de sulfato ferroso. Del ensayo señalado y del B2 o 6, se deduce que resulta ventajoso utilizar un 50 % más de sulfato ferroso de lo que

sería necesario por cálculo estequiométrico . En cambio, si bien la formación de la laca requiere un medio alcalino, un añadido excesivo de hidróxido de sodio hace disminuir los rendimientos, como puede verse en los ensayos BII o 5 y 6. Es recomendable usar una cantidad de hidróxido de sodio igual a 2 ó 3 veces la cantidad estequiométricamente necesaria, pero no más.

e) Ensayos de preparación de la laca. Se han efectuado los siguientes ensayos de preparación de la laca, variando las cantidades de bisulfito de sodio, sulfato ferroso e hidróxido de sodio.

Ensayo N° 1.

Se preparó  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol, partiendo de  $1/2$  mol de  $\beta$  naftol siguiendo la técnica indicada en B1b, método 2. La cantidad de pasta obtenida se dividió en seis partes iguales. A cada parte se le agregó  $5 \text{ cm}^3$  de solución de  $200 \text{ g/dm}^3$  de bisulfito de sodio (preparado por disolución de 50 g de bisulfito de sodio en agua y llevando a  $250 \text{ cm}^3$  con agua). Se la dejó hasta el otro día y se ompastó con  $40 \text{ cm}^3$  de agua. A cada muestra se le agregó sulfato ferroso, a tres en frío y a las otras tres en caliente y luego se precipitó con  $40 \text{ cm}^3$  de solución de  $400 \text{ g/dm}^3$  de hidróxido de sodio. Las muestras a las cuales se le agregó la solución de sulfato ferroso en caliente (ebullición incipiente), se las calentó previamente a ebullición incipiente.

Los resultados de los ensayos son los indicados en las tablas adjuntas, siendo la cantidad equimolecular de sulfato ferroso heptahidratado necesaria

7,718 g y siendo el rendimiento teórico de 16,52 g de pigmento.

Ensayos en frío

Cantidad agregada de $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 40 $\text{cm}^3$ de agua	Pigmento obtenido	Rendimiento
4 g	7,14 g	43,2 %
7 g	8,93 g	54,1 %
10 g	11,0 g	66,6 %

Ensayos en caliente

Cantidad agregada de $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 40 $\text{cm}^3$ de agua	Pigmento obtenido	Rendimiento
4 g	7,18 g	43,5 %
7 g	9,97 g	60,4 %
10 g	11,42 g	69,1 %

Ensayo N° 2

Se trabajó con la cantidad de  $\alpha$  nitroso- $\beta$  naftol resultante de nitroso- $\beta$  naftol. Se dividió la pasta en 5 porciones iguales y se le añadió a cada una las siguientes cantidades de solución de 200  $\text{g}/\text{dm}^3$  de bisulfito de sodio obtenida por disolución de 50 g de bisulfito de sodio en agua y llevando a 250  $\text{cm}^3$

- 1) 6,5 cm<sup>3</sup>
- 2) 13 cm<sup>3</sup>
- 3) 26 cm<sup>3</sup>
- 4) 52 cm<sup>3</sup>
- 5) 78 cm<sup>3</sup>

Se añadió a 1, 2, 3 y 4 la cantidad de agua suficiente para completar 78 cm<sup>3</sup>, se dejó hasta el otro día y luego se agregó, a cada una, 50 cm<sup>3</sup> de solución de 200 g/dm<sup>3</sup> de sulfato ferroso heptahidratado y por último 40 cm<sup>3</sup> de solución de 400 g/dm<sup>3</sup> de hidróxido de sodio.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Solución de bisulfito de sodio	Pigmento obtenido	Rendimiento
6,5 cm <sup>3</sup>	14,5 g	73,1 %
13 cm <sup>3</sup>	16,2 g	81,6 %
26 cm <sup>3</sup>	16,9 g	85,2 %
52 cm <sup>3</sup>	16,6 g	84,6 %
78 cm <sup>3</sup>	17,1 g	86,1 %

Valor teórico 19,823 g

Ensayo N° 3

Igual a 2 pero variando los volúmenes agregados de solución de bisulfito de sodio

Solución de bisulfito de sodio	Pigmento	Rendimiento
0 cm <sup>3</sup>	15,4	77,6 %
2 cm <sup>3</sup>	15,5	78 %
4 cm <sup>3</sup>	18,1	91,2 %
13 cm <sup>3</sup>	-	
52 cm <sup>3</sup>	-	

Ensayo N° 4

Se trabajó con la cantidad de  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol resultante de nitrosar 1/2 mol de  $\beta$  naftol. Se llevó a sequedad obteniéndose 97 g de polvo. Se tomaron 10 porciones de 9,7 g c/u y se le agregaron las cantidades siguientes de solución de 200 g/dm<sup>3</sup> de bisulfito de sodio.

Ensayo A	Ensayo B
0 cm <sup>3</sup>	0 cm <sup>3</sup>
1 cm <sup>3</sup>	1 cm <sup>3</sup>
6,5 cm <sup>3</sup>	6,5 cm <sup>3</sup>
13 cm <sup>3</sup>	13 cm <sup>3</sup>
26 cm <sup>3</sup>	26 cm <sup>3</sup>

Se añadió a los cuatro primeros la cantidad de agua suficiente para completar 26 cm<sup>3</sup> y luego se agregó, a cada uno, 50 cm<sup>3</sup> de solución de 200 g/dm<sup>3</sup> de sulfato ferroso heptahidratado y por último 50 cm<sup>3</sup> de solución de 400 g/dm<sup>3</sup> de hidróxido de sodio. Se filtra por embudo de algodón y se llevó a sequedad.

Los resultados obtenidos son los siguientes

Solución de bisulfito de sodio	Ensayo A		Ensayo B	
	Pigmento obtenido	Rendimiento	Pigmento obtenido	Rendimiento
0 cm <sup>3</sup>	5,5 g	55,5 %	4,8 g	48,4 %
1 cm <sup>3</sup>	5 g	50,5 %	4,9 g	49,5 %
6,5 cm <sup>3</sup>	5 g	50,5 %	4,9 g	49,5 %
13 cm <sup>3</sup>	5,8 g	58,5 %	5 g	50,5 %
26 cm <sup>3</sup>	5,2 g	52,5 %	5,1 g	51,5 %

valor teórico 9,914 g

#### Ensayo N° 5

Se trabajó con la cantidad de  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol resultante de nitrosar 1/2 mol de  $\beta$  naftol. Se dividió la pasta en 10 porciones iguales y se agregaron a cinco de ellas 25 cm<sup>3</sup> de solución de 200 g/dm<sup>3</sup> de bisulfito de sodio y a las otras cinco, 25 cm<sup>3</sup> de agua. Se dejó hasta el otro día y luego se agregaron 25 cm<sup>3</sup> de solución de 200 g/dm<sup>3</sup> de sulfato ferroso



heptahidratado y por último las siguientes cantidades de solución de  $400 \text{ g/dm}^3$  de hidróxido de sodio.

Ensayo A con bisulfito de sodio	Ensayo B sin bisulfito de sodio
0 $\text{cm}^3$	0 $\text{cm}^3$
5 $\text{cm}^3$	5 $\text{cm}^3$
10 $\text{cm}^3$	10 $\text{cm}^3$
20 $\text{cm}^3$	20 $\text{cm}^3$
40 $\text{cm}^3$	40 $\text{cm}^3$

Se filtró por embudo de algodón y se llevó a sequedad, obteniéndose los siguientes resultados:

Ensayo con bisulfito de sodio			Ensayo sin bisulfito de sodio		
Sol. NaOH	Pigmento obtenido	Rendimiento	Sol. NaOH	Pigmento obtenido	Rendimiento
0 $\text{cm}^3$	(1)	-	0 $\text{cm}^3$	(1)	-
5 $\text{cm}^3$	8,5 g	85,7 %	5 $\text{cm}^3$	8,3 g	83,7 %
10 $\text{cm}^3$	6,7 g	67,6 %	10 $\text{cm}^3$	8 g	80,6 %
20 $\text{cm}^3$	7,5 g	75,6 %	20 $\text{cm}^3$	5,5 g	55,5 %
40 $\text{cm}^3$	7,5 g	75,6 %	40 $\text{cm}^3$	6,5 g	65,5 %

Valor teórico 9,914 g

(1) No responde a las características del pigmento

Ensayo N° 6

Se trabajó con la cantidad de  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol resultante de nitrosar 1 mol de  $\beta$  naftol. Se trabajó, en cada caso, con  $1/20$  de la pasta resultante. A ocho de ellas se le añadieron  $25 \text{ cm}^3$  de solución de  $490 \text{ g/dm}^3$  de bisulfito de sodio y a las otras ocho  $25 \text{ cm}^3$  de agua. Se dejó hasta el otro día y luego se trabajó en la siguiente forma:

1) A cuatro muestras con bisulfito de sodio y a cuatro muestras sin bisulfito de sodio se le añadieron, respectivamente, los siguientes volúmenes de solución de  $100 \text{ g/dm}^3$  de sulfato ferroso heptahidratado:  $40 \text{ cm}^3$ ,  $50 \text{ cm}^3$ ,  $60 \text{ cm}^3$  y  $70 \text{ cm}^3$ .

A cada una de ellas se les añadió  $50 \text{ cm}^3$  de solución al 30 % de hidróxido de sodio. Se filtra por Buchner, se lava y se llevó a sequedad en estufa, obteniéndose los siguientes resultados.

Ensayo A con bisulfito de sodio			Ensayo B sin bisulfito de sodio		
Solución de 100 g/dm <sup>3</sup> de SO <sub>4</sub> Fe,7H <sub>2</sub> O	Pigmento obtenido	Rendimiento	Solución de 100 g/dm <sup>3</sup> de SO <sub>4</sub> Fe,7H <sub>2</sub> O	Pigmento obtenido	Rendimiento
40 cm <sup>3</sup>	4,77 g	48,2 %	40 cm <sup>3</sup>	3,18 g	32,1 %
50 cm <sup>3</sup>	6,05 g	61 %	50 cm <sup>3</sup>	6,15 g	62 %
60 cm <sup>3</sup>	8,28 g	83,5 %	60 cm <sup>3</sup>	4,16 g	42 %
70 cm <sup>3</sup>	7,27 g	73,4 %	70 cm <sup>3</sup>	4,18 g	42,2 %

Valor teórico 9,914 g

ii) A cuatro muestras con bisulfito de sodio y a cuatro muestras sin bisulfito, se le añadieron 60 cm<sup>3</sup> de solución de 100 g/dm<sup>3</sup> de sulfato ferroso heptahidratado y luego las siguientes cantidades de solución al 30 % de hidróxido de sodio: 10 cm<sup>3</sup>, 30 cm<sup>3</sup>, 50 cm<sup>3</sup> y 70 cm<sup>3</sup>.

Se filtró por Buchner, se lavó y llevó a sequedad, obteniéndose los siguientes resultados:

Ensayo C con bisulfito de sodio			Ensayo D sin bisulfito de sodio		
Solución al 30 % de hidróxido de sodio	Pigmento obtenido	Rendimiento	Solución al 30 % de hidróxido de sodio	Pigmento obtenido	Rendimiento
10 cm <sup>3</sup>	-		10 cm <sup>3</sup>	7,91 g	80,5 %
30 cm <sup>3</sup>	5,77 g	53,3 %	30 cm <sup>3</sup>	7,05 g	71 %
50 cm <sup>3</sup>	5,55 g	56 %	50 cm <sup>3</sup>	6,43 g	64,9 %
70 cm <sup>3</sup>	4,96 g	50 %	70 cm <sup>3</sup>	6,42 g	64,9 %

Valor teórico 9,914. g

iii) Se ensayaron los colores de los pigmentos obtenidos mezclando 0,1 g de pigmento con las siguientes cantidades de tiza 0 g; 0,5 g; 5 g; 20 g y 30 g, se mezcló bien con espátula se le añadió cola y se pintó sobre cartulina.

Los colores fueron comparados con el Atlas de los Colores de C. Villalobos-Domínguez y Julio Villalobos. Bs.as. 1947.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes: donde la letra indica el tinte (G=Verde) el primer número el valor y el segundo número el grado.

Ensayo	0,1 g de pigmento más tiza				
	0 g de tiza	0,5 g de tiza	5 g de tiza	20 g de tiza	30 g de tiza
A 1	G-1-4°	G-5-3°	G-14-3°	G-17-3°	G-19-3°
A 2	G-1-4°	G-6-3°	G-14-3°	G-18-2°	G-19-3°
A 3	G-2-3°	G-6-3°	G-13-3°	G-17-3°	G-18-4°
A 4	G-1-4°	G-5-3°	G-12-3°	G-16-3°	G-18-2°
B 2	G-1-4°	G-3-4°	G-10-4°	G-14-4°	G-17-4°
B 3	G-1-4°	G-3-4°	G-12-4°	G-17-4°	G-18-4°
B 4	G-2-3°	G-4-4°	G-12-4°	G-17-4°	G-18-4°
C 2	G-1-4°	G-4-3°	G-12-3°	G-16-3°	G-18-2°
C 3	G-1-4°	G-6-3°	G-14-3°	G-17-3°	G-19-3°
C 4	G-4-3°	G-7-3°	G-15-3°	G-17-3°	G-19-3°
D 1	G-1-4°	G-4-4°	G-11-4°	G-16-4°	G-17-4°
D 2	G-1-4°	G-3-4°	G-11-4°	G-15-4°	G-16-4°
D 3	G-1-4°	G-3-4°	G-12-4°	G-16-4°	G-17-4°
D 4	G-1-4°	G-4-4°	G-14-4°	G-17-4°	G-18-4°

iv) Para ensayar la solidez del pigmento a la acción combinada de los álcalis e intemperie se pintaron 4 paneles con una mezcla de 0, 1 g de pigmento y 0,5 g de lechada de cal, comparándose los colores con el Atlas de los Colores de C. Villalobos, Domínguez y Julio Villalobos a saber:

Nº de panel	Pigmento	Color
1	A-4	G-9-3°
2	B-4	G-10-4°
3	C-4	G-12-3°
4	D-4	G-11-4°

Se mantuvieron los paneles quince días a la intemperie, se compararon nuevamente los colores, no notándose cambios significativos en el color.



De los ensayos efectuados para verificar la solidez del pigmento a la acción conjunta de los álcalis (lechada de cal) o intemperie, puede deducirse que el pigmento tiene muy buena solidez a dichos agentes, lo que resulta muy interesante dado que, por lo general, las pinturas verdes, a la cal, presentan escasa solidez.

De lo expuesto puede deducirse:

- 1°) La preparación del  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol puede llevarse a cabo por los métodos clásicos cuidando los siguientes detalles: buena dilución y agitación y una temperatura inferior a los 5 C.
- 2°) El uso de bisulfito de sodio solo es recomendable cuando se parte del  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol en polvo.
- 3°) Desde el punto de vista industrial conviene trabajar directamente con la torta de  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol, sin secar.
- 4°) En la preparación de la laca puede trabajarse en frío considerándose como buenas condiciones las de emplear un 50 % más de solución de sulfato ferroso y de 2 a 3 veces la cantidad de soda, que resulta del cálculo estequiométrico basado en la fórmula de Pfitzner.
- 5°) El pigmento obtenido tiene muy buena solidez a la acción conjunta de los álcalis y la intemperie, por lo que es recomendable para su uso en pinturas a la cal.



BIBLIOGRAFÍA

TEORÍA

- Eméleus-Anderson; Aspectos modernos de la Química Inorgánica
- Glasstone, S. Tratado de Física Química
- Martini, A. Las bases teóricas y experimentales de la microquímica
- Mellor Química Inorgánica Moderna
- Partington, J.R. Química General e Inorgánica
- Luder, W.F. y Zuffanti, S. Teoría electrónica de ácidos y bases.
- Brewster, R.Q. Química Orgánica
- Welcher, F.J. Organic Analytical Reagent, volumen primero
- Karrer, P. Tratado de Química Orgánica
- Longo, R.E. Microanálisis inorgánico
- Yoe, J.H. y Server, L.A. Organic Analytical Reagents
- Courtot et Hartmann Bull. Soc. Chim. 51(1932)
- Fontes, G.y Thivolle, L. Bull Soc. Chim. 35,643 (1924)
- Vleck y Sherman, Reviews of Modern Physics 7,168 (1935)
- Gantois, Lejeune, Noël y Schhy, Bull. Soc. Chim. 43,545 (1934)
- Papish, J. y Hoag. L.E, J.Am. Chem. Soc. 50,2118 (1928)
- Sutton "The present state of valency theory" Journal of the Chemical Society 544,553 (1940)
- Noller, C.R. "Una imagen física de la unión covalente y de la resonancia en química orgánica. Chemia tomo XVI Octubre 1954

PARTE EXPERIMENTAL

Ullmann, F., Enciclopedia de Química Industrial

Grignard, V., Traité de chimie organique

Kirk, R.E. y Othmer, D.F. Encyclopedia of chemical technology

Colour Index

Fierz David, E.H. y Blangey, L. Grundlogende Operationen der Farbenchemie

C. Villalobos-Domínguez y J. Villalobos, Atlas de los colores.