

Tesis de Posgrado

Estudio del comportamiento de los nitrofenoles frente al nitrato mercurioso

Klappenbach, Marta

1941

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química 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. 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. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Klappenbach, Marta. (1941). Estudio del comportamiento de los nitrofenoles frente al nitrato mercurioso. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0264_Klappenbach.pdf

Cita tipo Chicago:

Klappenbach, Marta. "Estudio del comportamiento de los nitrofenoles frente al nitrato mercurioso". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1941. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0264_Klappenbach.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
DE LOS NITROFENOLES FRENTE
AL NITRATO MERCURIOSO

Elms: 264.

Marta Klappenbach

Agosto 1941

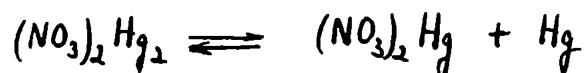
FOFFA

INTRODUCCION

En el presente trabajo se ha tratado, de contribuir a explicar el mecanismo de la reacción hallada por el Dr. Zappi, entre el nitrato mercurioso y los enoles (1), sometiendo a comprobación experimental, la interpretación de la misma propuesta por los autores italianos Dansi y Sempronj.

La reacción de Zappi es la siguiente: las sustancias capaces de tomar forma enólica o que presentan doble ligadura activa, reaccionan frente al nitrato mercurioso provocando una precipitación de mercurio.

El mecanismo de esta reacción es explicado por su descubridor considerando que en la solución de nitrato mercurioso existe el siguiente equilibrio:



y que debido a su acción mercurizante, el nitrato mercúrico forma complejos con los enoles, por lo cual la reacción se desplaza hacia la derecha provocando la precipitación de mercurio (2).

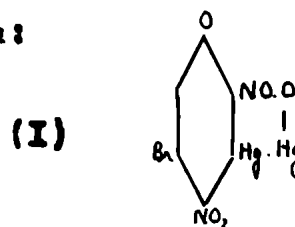
Los autores italianos Dansi y Sempronj repiten y confirman los trabajos del Dr. Zappi, extendiéndolos a otras sustancias que presentan forma enólica. Hacen actuar el nitrato mercurioso con diferentes cetonas, y observan que algunas de ellas como la metil-acetofenona y la propiofenona dan reducción pasando por un producto intermedio amarillo, que suponen es un complejo mercurioso (3).

Estudian también la acción del nitrato mercurioso sobre las sales alcalinas de los mononitrofenoles; pero los resultados más interesantes los obtienen trabajando con nitrofenatos de carácter más ácido, como el picrato de potasio y el Br-5-dinitro-2-4-fenato de potasio.

CONCLUSIÓN

Con el primero obtienen el anhídrido de Hantzsch (II) que separan en la parte soluble en agua caliente, de otra masa verdusca que da la reacción de sales al mínimo. En este caso por lo tanto el nitrato mercurioso actúa como agente mercuriante.

En cambio con el segundo obtienen un derivado mercurioso, al que por analogía con el compuesto de Hantzsch dan la fórmula:



Como este complejo y los demás provenientes de la acción del nitrato mercurioso sobre los nitrofenatos alcalinos precipitan mercurio, los autores mencionados sugieren la posibilidad de interpretar la reacción de Zappi, atribuyéndola a la formación de complejos mercuriosos de transición y muy lábiles entre los enoles y el nitrato mercurioso, que puedan tener alguna analogía con la constitución dada al producto (I) y que se desdoblarían precipitando mercurio metálico.

Con el fin de comprobar experimentalmente dicha interpretación, se ha estudiado sistemáticamente en este trabajo, la acción del nitrato mercurioso y del nitrato mercurico frente a los nitrofenoles.

Para ello se trabajó con nitrofenoles puros en vez de hacerlo con las correspondientes sales alcalinas, y se observó la formación de diferentes compuestos de mercurio según el nitrofenol empleado.

Se comenzó por repetir el trabajo de Hantzsch y Auld (4) para obtener el anhídrido mercurico del ácido pícrico.

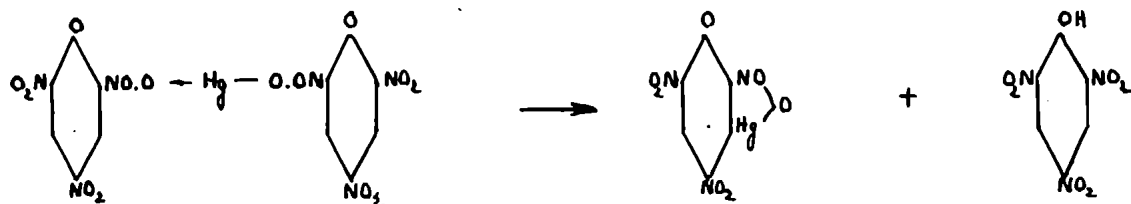
Dichos autores obtienen derivados mercuricos del orto y para nitrofenol; del 2-4 dinitrofenol y del 2-4-6 trinitrofenol, por acción del óxido de mercurio o del acetato de mercurio, sobre los correspondientes nitro-

fenoles.

Los caracterizan como verdaderas sales mercuríicas, por reacción del ión mercurio, y por su semejanza con los halogenuros de mercurio.

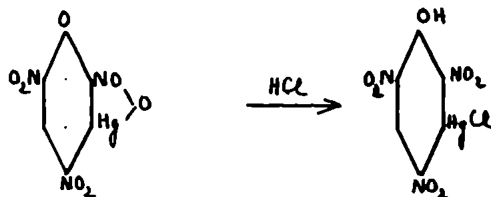
Las de los mononitrofenoles son poco estables, algo más lo son las del dinitrofenol, y las del ácido pícrico están bien caracterizadas. (5)

Dichas sales mercuríicas dan con mayor o menor facilidad cuando se las hiervo en agua, además de los nitrofenoles libres, los llamados anhídridos mercuríicos de los nitrofenoles. En este caso tiene lugar según Hantzsch la siguiente trasposición:



Estos anhídridos son combinaciones bastante indiferentes, que no dan reacciones de mercurio, por tratamiento con ioduro de potasio, ácido sulfhídrico o sodio; por lo tanto no hay iones Hg.

Tratados con ácido clorhídrico diluido dan lugar a la formación del correspondiente cloruro:



que presenta un punto de fusión determinado: 113°.

En la práctica se obtuvo el anhídrido del ácido pícrico y su cloruro correspondiente.

Al observar el comportamiento de los nitrofenoles frente al nitrato mercurioso se sacan las siguientes conclusiones:

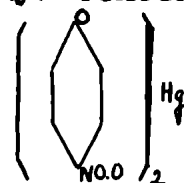
Pueden dividirse los nitrofenoles en dos categorías; pertenecen a la

primera, aquellos ante los cuales el nitrato mercurioso actúa como agente mercuriante dando lugar a la formación de compuestos mercurícos. Pueden agruparse aquí los tres mononitrofenoles, y los dinitrofenoles 2-3, 2-5 y 3-4.

Pertenece a la otra categoría aquellos nitrofenoles que dan lugar a la formación de complejos mercuriosos; se agrupan aquí el 2-4 y el 2-6 dinitrofenoles y el 2-4-6 trinitrofenol.

Así en el caso de los mononitrofenoles el nitrato mercurioso actúa como agente mercuriante: el o.nitrofenol forma un compuesto amarillo verdoso que contiene mucho más mercurio que la sal mercuríca o el anhídrido correspondiente.

El p.nitrofenol en cambio forma un producto amarillo, cuya concentración de mercurio corresponde al p.nitrofenato mercuríco:



El m.nitrofenol por su parte, reacciona con dificultad frente al nitrato mercurioso, formando un polvo pardo que contiene mercurio.

Estos compuestos no son muy estables, pues basta prolongar el calentamiento de la solución, para que ésta se enrojezca y descomponga, precipitando un polvo pardo semejante al que obtiene del m.nitrofenol.

Ahora bien, frente al nitrato mercuríco los mononitrofenoles reaccionan en la misma forma, y el p.nitrofenol da lugar a la formación del p.nitrofenato de mercurio.

Luego esto apoyaría la explicación de que en la solución de nitrato mercurioso existe el equilibrio:



y que es el nitrato mercuríco el que ejerce la acción mercurizante.

Sin embargo este comportamiento no se repite en el caso de los dinitrofenoles; se trabajó con cinco dinitrofenoles distintos: 2-4, 2-6, 2-5,

3-4 y 2-3 dinitrofenoles.

Los resultados más interesantes se obtuvieron con el 2-4 y el 2-6 dinitrofenol, que reaccionan fácilmente en frío dando lugar a la formación de complejos mercuriosos.

A dichos complejos excepcionales dentro de los compuestos órgano-mercuriales conocidos, se les puede asignar una fórmula semejante a la propuesta por Dansi y Sempronj sobre el esquema de Hantzsch, es decir:



Estas sustancias son perfectamente estables en medio ácido y alcalino débil hasta un pH de 10,3; más allá de este límite empieza a oscurecerse por la presencia de mercurio precipitado, tomando entonces un tinte verdoso en vez del color amarillo de la sustancia primitiva.

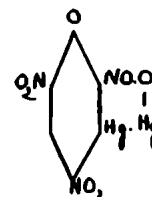
En presencia de los álcalis y del cianuro de potasio, se descomponen precipitando mercurio y toman entonces un color negro.

Quizá se debe a esta inestabilidad que presentan en medio alcalino, que los autores mencionados que han trabajado con las sales alcalinas de algunos nitrofenoles, sugieran la posibilidad de explicar la reacción general de enoles, admitiendo la formación de productos mercuriosos, intermedios de este tipo.

Esta hipótesis sería válida si la reacción de Zappi se efectuara en medio alcalino, pero como es bien conocido ella transcurre en presencia del exceso de ácido nítrico que contienen las soluciones de nitrato mercurioso.

El ácido pícrico por su parte da lugar también a la formación de un com-

plejo mercurioso, al que puede asignarse la fórmula:



Su comportamiento es semejante al de los dos dinitrofenoles citados. Se obtiene un polvo de color amarillo que es perfectamente estable hasta un pH de 10,3 y que más allá de este límite se descompone precipitando mercurio.

Es notable constatar que el llamado "picrato mercurioso" preparado por Liebig (6) parece no existir, siendo exclusivamente a juzgar por nuestro análisis el complejo mercurioso del ácido pícrico.

Vemos pues, que ha sido posible obtener unos complejos mercuriosos semejantes al que los autores italianos obtuvieron con el 5-Br- 2-4 dinitrofenato de potasio.

También se trató a los dinitrofenoles y el ácido pícrico con el nitrato mercurico; el 2-6 dinitrofenol da lugar a la formación del correspondiente anhídrido de Hantzsch, mientras que el 2-4 dinitrofenol y el ácido pícrico forman unos compuestos que dan reacción de sales al mínimo, revelándose simultáneamente una acción oxidante del nitrato mercurico.

—————

PREPARACION DE LAS SUSTANCIAS EMPLEADAS

Anhidrido mercurico de Hantzsch

Nitrato mercurioso

Nitrato mercurico

Metanitroanilina

Metanitrofenol

2-4 Dinitrofenol

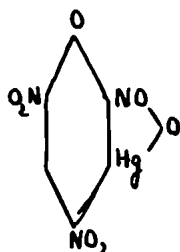
2-6 Dinitrofenol

2-5 Dinitrofenol

3-4 Dinitrofenol

2-3 Dinitrofenol

ANHIDRIDO MERCURICO DE HANTZCH



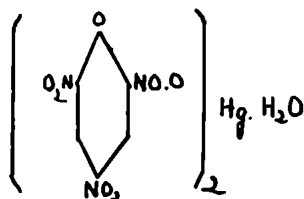
Se repitieron los trabajos de Hantzsch para obtener el anhidrido mercurico del ácido picrico.

Se hace una solución de 15 gr. de ácido picrico en 300 cc. de agua destilada; se calienta a 30° y se agrega poco a poco y agitando, 8,4 gr. de óxido de mercurio recién preparado.

Para ello son necesarias varias horas de calentamiento y agitación.

Se filtra en caliente y por enfriamiento se separa el picrato de mercurio en forma de agujas de color naranja, que se purifican por recristalización en agua caliente.

El picrato es bastante soluble en agua y en alcohol y da reacción de mercurio cuya determinación da un porcentaje de 27,3% lo que corresponde a un picrato de mercurio que cristaliza con cuatro moléculas de agua:

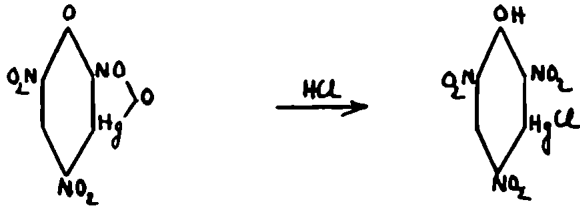


Hirviendo algunas horas se forma el anhidrido pero puede decirse que la reacción se hace completa al cabo de algunos días, y recién entonces la solución es indiferente al reactivo de mercurio.

Por enfriamiento separa primero el anhidrido, que se absorbe a la trompa, y se lava con alcohol que disuelve el picrato.

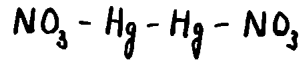
Se recristaliza en agua y se obtienen cristales pequeños, amarillos que no funden sino que se descomponen por el calor.

Por acción del ácido clorhídrico diluido sobre el anhídrido se obtiene el cloruro del mismo:



Cristaliza del cloroformo dando pequeñas agujas amarillas que funden a 118°.

NITRATO MERCURIOSO



se le preparó siguiendo la técnica del Dr. Zappi en sus trabajos

NO_3H (densidad 1,2) 50 gr.

Hg. 50 gr.

H_2O dest. hervida en e. s.

En cápsula de porcelana se mezclan el ácido y el mercurio.

A las 24 horas se separan los cristales formados se disuelven en agua destilada hervida acidulada con ácido nítrico (1:10) y en la proporción de una parte de nitrato mercurioso por 5 partes de agua.

Se conserva el reactivo en frasco que contenga pequeñas cantidades de mercurio.

Titulación de la solución de nitrato mercurioso. El título de la solución se obtuvo por el método de Treadwell añadiendo un exceso de solución saturada de cloruro de sodio y determinando el cloruro mercurioso así obtenido por gravimetría. (C)

La solución de cloruro resultó tener el siguiente título:

$$\text{100.} \left\{ \begin{array}{l} 0,155 \text{ gr. Hg} \\ 0,4226 \text{ gr. } (\text{NO}_3)_2\text{Hg}_2 \end{array} \right.$$

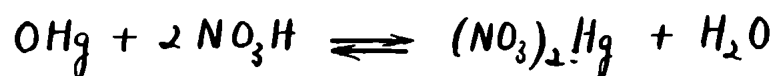
NITRATO MERCURICO

Se le obtuvo haciendo actuar el ácido nítrico sobre el óxido de mercurio.

Este se preparó tratando una solución al 10% de bicloruro de mercurio, con un exceso de hidróxido de potasio.

Se lavó repetidas veces el óxido de mercurio obtenido.

Se le disolvió luego en la cantidad correspondiente de ácido nítrico, obteniéndose el nitrato mercúrico de acuerdo a la siguiente ecuación:



Una vez obtenida la solución de nitrato mercúrico se procedió a su titulación, precipitando el mercurio con ácido sulfhídrico, y pesando el sulfuro de mercurio resultante.

Concentración de mercurio de esta solución: 5,5 gr.% de Hg.

METANITROANILINA



P.F.: 112°4

Se la obtuvo a partir del metanitrobencene (Ch. Z.; 1914, 37,299) 1912, 701,673- 1908,450) según técnica modificada por el Dr. E. Calderón (An. de la Asoc. Quim. Arg., t. 26, n°133, p. 30 y sig.)

En recipiente de dos o tres litros de capacidad provisto de agitador se calienta a ebullición dos litros de agua.

Se agregan luego por pequeñas porciones cincuenta gramos de metanitrobencene en polvo.

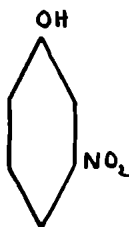
Por otra parte se prepara en un balón, una solución reciente de polisulfuros en la siguiente forma: 75 gr. de $\text{SNa}_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ más 325 cc. de agua y 20 gr. de azufre químicamente puro y finamente pulverizado; se mezola bien y se lleva a ebullición hasta que todo el azufre se haya disuelto. Se agita enérgicamente la solución del metanitrobencene y se le agrega de a pequeñas cantidades la solución de polisulfuros que se mantiene caliente.

Una vez agregada toda la solución de polisulfuros, se sigue agitando manteniendo la ebullición por espacio de 30 minutos, suspendiendo el calentamiento, se sigue agitando durante 10 minutos, luego se deja en reposo durante 24 horas.

Se separa filtrando a la trompa y se recristaliza disolviendo en agua caliente y filtrando despues de 24 horas.

Conviene repetir varias veces este tratamiento con lo que se obtiene una metanitroanilina pura P.F.: 112°,4.

METANITROFENOL



P.F. : 97°

se le preparó a partir de la metanitroanilina, según la técnica de Bantlin (B.11, 2100) modificada por Holleman (R. 21 435).

150 gr. de metanitroanilina se diazotan con la cantidad calculada de nitrito de sodio:

La metanitroanilina se disuelve en caliente en 250 cc. de ácido sulfúrico y 1250 cc. de agua; cuando la solución toma la temperatura ordinaria se enfría con hielo, y se coloca agitador. Se vierte entonces lentamente una solución concentrada de 75 gr. de nitrito de sodio. La solución así obtenida se divide en varias partes iguales que se introducen en diferentes matraces con dos litros de agua y 125 cc. de ácido sulfúrico concentrado.

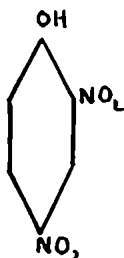
Se hierve por espacio de una hora, una vez frío se filtra y se obtiene metanitrofenol extrayendo con éter.

Es posible obtenerlo, con la misma cantidad de éter de varios matraces echando directamente la capa etérea de un matraz a otro.

El éter después de secado se destiló; y el metanitrofenol restante se purificó destilando al vacío.

El producto obtenido es de color amarillo claro y funde a 97°.

2-4 DINITROFENOL (DINITROFENOL α)



P.F. : 114°

Se le preparó a partir del fenol según técnica de Raverdin de la Harpe (chem. Z. 16,45).

200 gramos de fenol se vierten en 400 gr. de ácido sulfúrico de 66° B \acute{e} calentando a 110 grados.

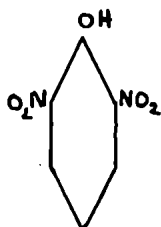
Luego se eleva la temperatura a 130°-140° por espacio de cinco horas; Se agregan 100 cc. de agua, y despues lentamente para que la temperatura no pase de 40°-50°, se vierten 1375 gramos de ácido nítrico (densidad: 1,197).

Se deja 24 horas y luego se calienta durante tres días a baño maría aumentando lentamente la temperatura.

Al tercer día se obtiene por enfriamiento una masa cristalina de color amarillo pálido. Se filtra y se hierve despues por dos veces durante diez minutos con dos litros de agua cada vez.

Se obtienen así hojuelas de color amarillo claro, P.F.:114°.

2-6 DINITROFENOL (DINITROFENOL β)



P.F. : 64°

Se le preparó a partir del ortonitrofenol según técnica de Holleman y Wilhemy (R. 21, 432) (12). Esta es la misma técnica de Hübnar y Schneider (A. 167, 100) de la cual se modifica solamente la separación de los dos isómeros obtenidos: el alfa dinitrofenol y el beta dinitrofenol.

Sobre una parte de ortonitrofenol se vierte igual peso de ácido nítrico de densidad 1,37 (un pequeño exceso no importa). Se calienta suavemente hasta que se inicie la reacción; después que la masa se ha licuado se forma mucha espuma y vapores rojos.

Se obtienen dos capas, la de abajo cristaliza por enfriamiento; la de arriba formada por el exceso de ácido nítrico se separa lavando con agua a 0°.

Para separar el o.nitrofenol que no ha reaccionado la mezcla se cubre con gran cantidad de agua y se destila hasta que desaparece el olor característico del o.nitrofenol.

Separación del β dinitrofenol: Es mejor no transformar completamente los dos dinitrofenoles que se forman, en sales de Bario, si no agregar una cantidad de ión Bario suficiente para precipitar el isómero β .

El producto de la nitración de 100 gr. de ortonitrofenol se lavó con pequeñas cantidades de agua, y se transformó en sal de potasio, añadiendo de a poco a un litro y medio de agua caliente, pequeñas porciones

de carbonato de potasio y del producto de la nitración.

Se necesitan 50 gr. de carbonato de potasio.

A la solución así obtenida se agrega otra que contiene 22,5 gr. de cloruro de bario cristalizado; es decir casi la cuarta parte de la cantidad necesaria para transformar todo el dinitrofenol en sal de bario.

Se enfría a 35° lo que aumenta el precipitado que se forma después de añadir el cloruro de bario.

Se filtra; el filtrado contiene muy poco isómero β , porque evaporando una gota no se descubre más que las agujas largas y amarillas de la sal de bario del isómero α y no los cristales rojos, cortos de la sal de β . El isómero β se encuentra en el precipitado. Se lava con agua fría y se lo hace hervir en una cápsula con 7 gr. de carbonato de potasio disuelto en medio litro de agua.

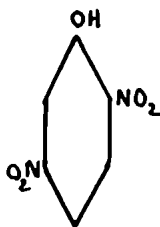
Se filtra el carbonato de bario formado, y al concentrar un poco el filtrado aparecen los cristales del β dinitrofenato de potasio.

Se recristaliza por dos o tres veces en pequeña cantidad de agua caliente, y se lo obtiene así puro y libre del isómero α .

Con ácido clorhídrico se pone en libertad el dinitrofenol. Se lo recristaliza en alcohol al que se añade una pequeña cantidad de agua.

Se obtiene así el producto en forma de pajitas amarillo claro de un P.F.: 64°.

2-5 DINITROFENOL (DINITROFENOL δ)



P.F. : 104°

Se le obtiene junto con el 2-3 dinitrofenol y el 3-4 dinitrofenol, por nitración del metanitrofenol; según técnica de Bantlin (B. 11, 2100) y de Henriques (A. 215,321) modificada por Holleman (R. 21, 433).

Lo que se modifica es la separación de los tres isómeros.

No se separan por la diferente solubilidad de las respectivas sales de bario, porque los resultados no son satisfactorios. Se emplea un método basado en la diferente solubilidad de los tres isómeros, en alcohol, benceno y ácido acético al 25%.

Se procede del siguiente modo:

Veinte gramos de metanitrofenol se ponen en matraz de cuello largo, que contiene veinte centímetros cúbicos de ácido nítrico de densidad 1,225.

Calentando ligeramente comienza una reacción bastante viva; cuando termina se saca el ácido nítrico en exceso, lavando el producto oleoso con un poco de agua; durante la noche se pone casi sólido.

Al día siguiente se separa el agua que ha quedado, lo mejor posible, y se trata con treinta centímetros cúbicos de alcohol de 97° (en volumen).

Se tritura cuidadosamente el producto bajo el alcohol y se deja en

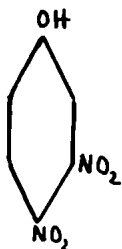
reposo por varias horas.

Luego se filtra a la trompa; lo que queda sobre el filtro es 2-5 di-nitrofenol casi puro. Basta recristalizar una o dos veces en alcohol para completar la purificación.

Se obtiene un producto que funde a 104°.

Los autores del método obtienen un rendimiento del 15%.

3-4 DINITROFENOL (DINITROFENOL δ)



P.F. : 134°

Se le obtiene junto con el 2-5 dinitrofenol y el 2-3 dinitrofenol, por nitración del metanitrofenol; según técnica de Mantlin y de Henriques, modificada por Molleman.

Acabemos de ver el procedimiento seguido para obtener el 2-5 dinitrofenol, la solución que queda una vez separado ésta, contiene los otros dos isómeros y también una pequeñísima cantidad de 2-5 dinitrofenol.

Se coloca dicha solución en cristizador de gran superficie, y el alcohol se evapora calentando al baño maría.

Terminada la evaporación, se observa una vez frío, que el residuo viscoso se transforma al cabo de algunas horas, en una masa dura. Esta se trata con 150 cc. de benceno bien seco sobre sodio y se lleva a ebullición.

Se disuelve todo excepto un poco de resina.

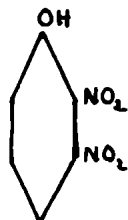
Se filtra en caliente y por enfriamiento, la solución deposita cristales que se filtran al día siguiente.

Estos cristales están formados por 3-4 dinitrofenol casi puro pues funden a 130°-132°.

Basta reocrystalizar una vez para obtenerlo puro, es decir un producto que funde a 134°.

Los autores del método obtienen un rendimiento del 36%.

2-3 DINITROFENOL (DINITROFENOL ϵ)



P.F. : 144°

Se le obtiene junto con el 2-5 dinitrofenol y el 3-4 dinitrofenol, por nitración del metanitrofenol; según técnica de Bantlin y Henriques modificada por Holleman.

Acabamos de ver el procedimiento seguido para la obtención del 2-5 dinitrofenol y del 3-4 dinitrofenol. Una vez separado éste, la solución madre bencénica se destila y el residuo se deja al aire uno o dos días, para eliminar todo el bencene.

Se trata entonces con 50 cc. de ácido acético caliente al 25% y se disuelve completamente.

Lo que cristaliza por enfriamiento es 2-3 dinitrofenol mezclado con un poco de 2-5 dinitrofenol.

Esta mezcla se trata con un poco de alcohol que disuelve el isomero 2-3.

Es suficiente para eliminar bien el alcohol y recrystalizar el residuo dos o tres veces en ácido acético al 25% para obtener el 2-3 dinitrofenol puro de P. F: 144°.

Los autores del método obtienen un rendimiento del 14%.

Comentarios sobre el método expuesto:

Una dificultad que se presenta a veces, es que los isómeros 3-4 dinitrofenol y 2-3 dinitrofenol en vez de cristalizar se separan como aceites.

Esto es debido a la presencia de agua, y se evita, tratando los residuos bien secos, con benceno desecado con sodio.

Aunque los rendimientos son bajos, la separación de los distintos disolventes se lleva a cabo sin dificultad, lo que significa una ventaja sobre la primitiva separación de Bantlin, quien recurría a la diferente solubilidad de las sales de bario de los tres isómeros; y los resultados no eran muy satisfactorios.

DISOLVENTE EMPLEADO

No se emplearon soluciones alcohólicas puras de los nitrofenoles, porque el nitrato mercurioso en contacto con el alcohol precipita sales básicas de mercurio de color blanco.

En cambio se pensó que una solución hidroalcohólica quizá no tuviera ese inconveniente; en efecto resulta que una solución de alcohol al 10%:

Alcohol: 10 cc.

Agua dest. o. s. 100 cc.

Es mejor disolvente de los nitrofenoles que el agua destilada pura; y no tiene acción sobre el nitrato mercurioso.

Luego en todos los ensayos que se relatan a continuación, los nitrofenoles se disolverán en solución hidroalcohólica al 10%.

COMPORTAMIENTO DE LOS MONONITROFENOLES

frente:

AL NITRATO MERCURIOSO

y al

NITRATO MERCURICO

ORTONITROFENOL



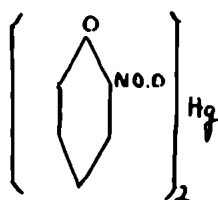
Tratamiento con Nitrato Mercurioso:

0,5 gr. de ortonitrofenol se disuelven en 150 cc. de solución hidroalcohólica; conviene calentar un poco para disolver mejor.

Una vez frío se agrega 2,2 cc. de la solución preparada de Nitrato Mercurioso. En estas condiciones no pasa nada aunque se deje la solución en contacto por 24 horas.

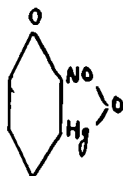
Calentando por espacio de media hora más o menos (ebullición lenta) se obtiene por enfriamiento un polvo amarillo con reflejos verdosos. Dicho polvo contiene mercurio en la siguiente proporción: 68-70%. No da reacción de sal mercuriosa.

Ahora bien, las dos sales mercuríacas que podrían formarse son:



ortonitrofenato mercuríaco.

Hg: 42,2%



anhidrido mercuríaco del ortonitrofenol.

Hg: 59,23%

Puede observarse que el contenido de Hg. del polvo amarillo, es muy superior al de estas sales mercuríacas. Se trata seguramente de

dichas sustancias mezcladas con mercurio finamente dividido.

El polvo amarillo no funde; por el calor se descompone con pequeñas explosiones y deposita mercurio en las paredes frías del tubo.

Si a la solución del nitrofenol ya tratada con nitrato mercurioso, se la calienta demasiado (más de tres horas) o si la ebullición es muy enérgica, la solución enrojece y se descompone precipitando un polvo de color pardo mezclado con gotitas de mercurio metálico.

ORTONITROFENOL



Tratamiento con Nitrato Mercurico:

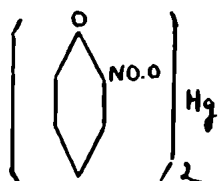
0,5 gr. de ortonitrofenol se disuelven en 150 cc. de solución hidroalcohólica.

Una vez frío se agregan 10 cc. de la solución preparada de nitrato mercurico. En estas condiciones no se observa reacción aunque la solución se deje por 24 horas.

Calentando por espacio de media hora más o menos (ebullición suave) se obtiene por enfriamiento un polvo amarillo.

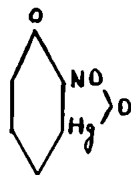
Dicha sustancia contiene mercurio en la siguiente proporción: 71%.

Las dos sustancias que podrían formarse son:



ortonitrofenato mercurico.

Hg: 42,2%



anhidrido mercurico del ortonitrofenol.

Hg: 59,23%

En cambio el contenido de mercurio del polvo amarillo es muy superior a estos datos; por otra parte se observa que casi es el mismo

que el de la sustancia obtenida por tratamiento del nitrofenol con nitrato mercurioso.

El polvo amarillo no funde; por acción del calor explota y deposita mercurio en las paredes frías del tubo.

Si se prolonga demasiado el calentamiento de la solución del nitrofenol y del nitrato mercúrico (más de dos horas), se enrojece y descompone precipitando un polvo pardo que contiene; 39,6% de Hg. En el líquido rojizo una vez separado el precipitado se comprueba la presencia de nitrato mercurioso.

PARANITROFENOL



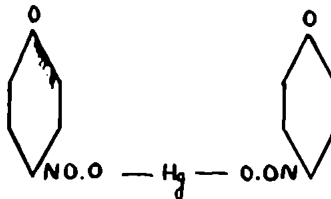
Tratamiento con Nitrato Mercurioso:

0,5 gr. de paranitrofenol se disuelven en 100 cc. de solución hidroalcohólica; conviene calentar para disolver mejor.

Una vez frío se agrega 2,2 cc. de la solución de nitrato mercurioso; para obtener resultado es necesario calentar (ebullición lenta,) por espacio de media hora más o menos.

Aparece por enfriamiento un polvo amarillo canario que contiene: 40% de mercurio.

No es una sal mercuriosa, parece corresponder al p.nitrofenato de Hg de esta constitución:



Si se prolonga el calentamiento de la solución (más de dos horas) o la ebullición es muy viva, se observa que junto con el polvo amarillo aparece mezclado otro más oscuro que presenta gotitas de mercurio que pueden apreciarse a simple vista.

El contenido de mercurio de la mezcla de sustancias obtenidas en este caso es muy superior al anterior y oscila entre el 65-70%.

PARANITROFENOL

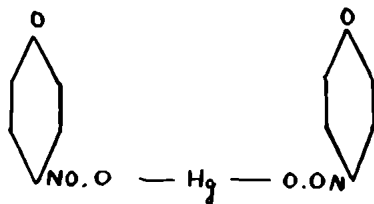


Tratamiento con Nitrato Mercurico:

0,5 de paranitrofenol se disuelven en 100 cc. de solución hidroalcohólica; conviene calentar un poco para disolver mejor.

Una vez frío se agrega 10 cc. de la solución de nitrato mercurico y se calienta por espacio de media hora más o menos a ebullición lenta.

Aparece por enfriamiento un polvo amarillo canario que contiene: 40% de mercurio; esta concentración corresponde al paranitrofenato de mercurio:



Si la ebullición se prolonga, vemos aparecer a la hora un polvo amarillo oscuro, en el fondo del recipiente.

Por enfriamiento aparecen dos capas; la superior formada por un polvo amarillo canario, y la inferior por un polvo amarillo pardo.

Ambas sustancias contienen mercurio en una proporción que oscila entre 65-70%.

METANITROFENOL



Tratamiento con Nitrato Mercurioso:

0,5 de metanitrofenol se disuelven en 100 cc. de solución hidroalcohólica, calentando un poco para disolver mejor.

Una vez frío se agrega 2,2 de la solución de nitrato mercurioso y se calienta a ebullición lenta por espacio de media hora,

Por enfriamiento aparecen agujas de color amarillo pálido cuyo punto de fusión corresponde al del m.nitrofenol, mezcladas con un polvo pardo que contiene: 54,8% de Hg.

Se observa que el m.nitrofenol reacciona con dificultad, pues queda en su mayor parte sin combinar. El polvo pardo que contiene mercurio parece ser un producto de descomposición.

METANITROFENOL



TRATAMIENTO CON Nitrato Mercurico:

Seguendo la técnica anterior se trata al m.nitrofenol con nitrato mercurico.

No se obtiene reacción en frío, ni tampoco despues de media hora de ebullición lenta.

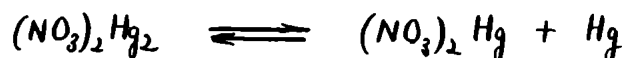
Prolongando la ebullición se observa que al cabo de una hora, la solución se oscurece y parece descomponerse, depositando un polvo de color rojo pardo que contiene mercurio: 55-60%.

En la solución que queda una vez separado el precipitado se comprueba la presencia de nitrato mercurioso.

OBSERVACIONES SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE LOS MONONITROFENOLES

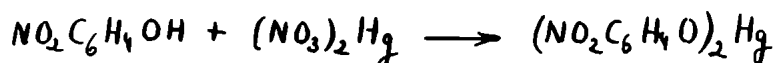
En resumen se observa que los mononitrofenoles tienen un comportamiento análogo frente al nitrato mercurioso y al nitrato mercúrico.

El Dr. Zappi admite que en la solución de nitrato mercurioso existe el siguiente equilibrio:



El comportamiento de mononitrofenoles tiende a demostrarlo;

En efecto, con el paranitrofenol es posible obtener la sal mercurica partiendo de dicho nitrofenol y nitrato mercurioso, lo mismo que se la obtiene tratándolo con nitrato mercúrico:



Lo que demuestra que en el nitrato mercurioso existe nitrato mercúrico.

En cambio en el caso del ortonitrofenol se obtiene una mezcla compleja que contiene gran cantidad de mercurio y cuya composición es difícil de establecer.

Pero el hecho es, que tratando el ortonitrofenol con nitrato mercurioso o con nitrato mercúrico, se obtiene el mismo polvo amarillo verdoso, que contiene alrededor de un 70 por ciento de mercurio.

El metanitrofenol por su parte reacciona con dificultad y queda casi en su totalidad sin combinar.

Otra observación de interés es, que en todos los casos en que se trató a los mononitrofenoles con nitrato mercúrico, se observó que después de la reacción y separado el precipitado, es posible comprobar en el líquido la presencia de nitrato mercurioso.

COMPORTAMIENTO DE LOS DINITROFENOLES

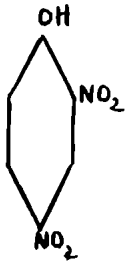
frente al

NITRATO MERCURIOSO

Y al

NITRATO MERCURICO

2-4 DINITROFENOL (DINITROFENOL α)



Tratamiento con Nitrato Mercurioso:

0,5 gr. del dinitrofenol se disuelven en 180 cc. de solución hidroalcohólica, calentando un poco para disolver.

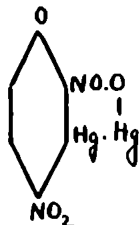
En frío se agrega 3,5 cc. de la solución de nitrato mercurioso y se deja en reposo por 24 horas después de agitar para mezclar bien.

Aparecen hermosas agujas de color amarillo naranja, que se filtran y lavan a la trompa hasta no obtener más reacción de mercurio.

Estas agujas resultan ser una sal mercuriosa que contiene: 69% de Hg.

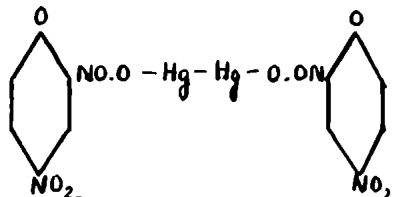
Responde pues a este tipo de fórmula, semejante a la propuesta por

Dansi y Sempronj:



69,6% Hg

En vez de corresponder a una sal mercuriosa común de este otro tipo:



51,8% Hg

Los cristales obtenidos no funden; por acción del calor explotan y depositan mercurio en las paredes frías del tubo.

Son perfectamente estables en medio ácido y alcalino débil hasta un

pH: 10,2/

Más allá de este límite se oscurecen por la presencia de mercurio precipitado, y van tomando un aspecto amarillo verdoso.

En presencia de los álcalis se descomponen dando un precipitado negro de mercurio.

2-4 DINITROFENOL (DINITROFENOL α)



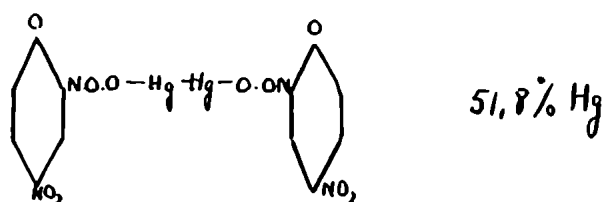
Tratamiento con Nitrato Mercurico:

0,5 gramos del dinitrofenol se disuelven en 120 cc. de solución hidroalcohólica calentando un poco para disolver.

En frío se agrega 14,6 cc. de la solución de nitrato mercurico.

A las 24 horas se obtiene un precipitado amarillo y al concentrar suavemente, aparecen por enfriamiento unas agujas de color amarillo naranja.

Resultan ser una sal mercuriosa, con una concentración de mercurio: de 65-66% dicha concentración es superior a la que corresponde a una sal mercuriosa común de este tipo:



Se aproxima en cambio a la de un complejo mercurioso del tipo propuesto por Dansi y Sempronj:

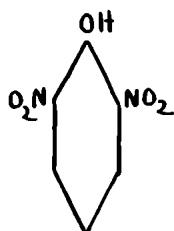


Las agujas obtenidas no funden; por el calor se descomponen depositando mercurio.

Son estables en medio ácido y alcalino débil hasta un pH: 10,2.
Más allá de este límite empiezan a oscurecerse por la presencia de mercurio precipitado.

En presencia de álcalis se descomponen dando un precipitado negro de mercurio.

2-6 DINITROFENOL (DINITROFENOL (3))



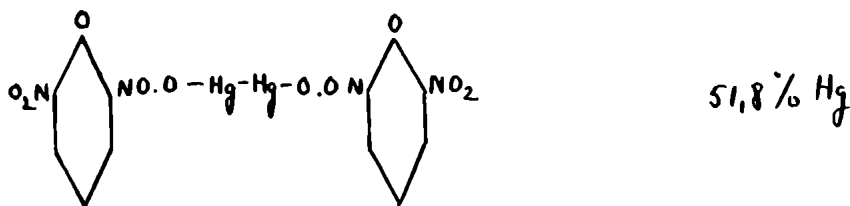
Tratamiento con Nitrato Mercurioso:

0,25 gr. del dinitrofenol se disuelven en 100 cc. de solución hidroalcohólica, calentando un poco para disolver.

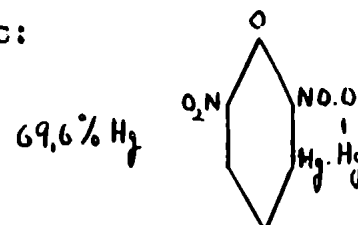
En frío se agrega 3,5 cc. de la solución de nitrato mercurioso y se obtiene una precipitación inmediata de un polvo amarillo.

Lavado y secado se comprueba que se trata de una sal mercuriosa, cuya concentración de mercurio es de: 69-70%.

Esta concentración es muy superior a la de una sal mercuriosa de este tipo:



Se aproxima en cambio a la de un complejo mercurioso de constitución semejante a la propuesta por los autores italianos:



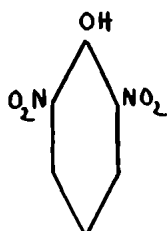
La sustancia obtenida no se funde, por la acción del calor explota y deposita mercurio.

Es perfectamente estable en medio ácido y alcalino débil hasta un pH de 10,2.

Más allá de este límite se oscurece por la presencia de mercurio precipitado y toma un aspecto amarillo verdoso.

En presencia de álcalis se descompone dando un precipitado negro de mercurio.

2-6 DINITROFENOL (DINITROFENOL (β))



Tratamiento con Nitrato Mercurico:

0,25 gramos de nitrofenol se disuelven en 100 cc. de solución hidroalcohólica, calentando un poco para disolver.

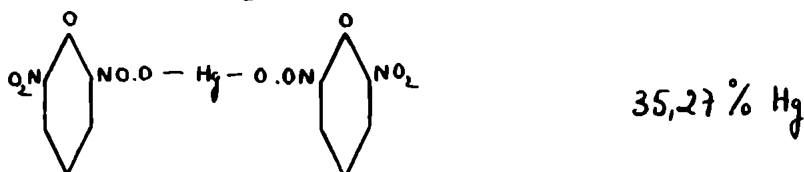
En frío se agrega 5,5 cc. de la solución de nitrato mercurico y se obtiene a las 24 horas un precipitado amarillo.

Concentrando suavemente se obtiene un polvo amarillo claro que contiene: Hg: 59,5%.

No da reacción de sal mercuriosa.

No funde, por el calor se descompone depositando mercurio.

Su concentración de Hg es superior a la de una sal mercurica:

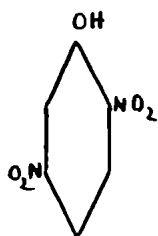


Es levemente superior a la que corresponde a una sal compleja como el anhídrido de Hantzsch.



Es soluble en cianuro de potasio dando una solución de color rojo.

2-5 DINITROFENOL (DINITROFENOL δ)



Tratamiento con Nitrato Mercurioso:

Siguiendo la misma técnica se trató al δ dinitrofenol con nitrato mercurioso.

No se obtuvo reacción en frío, ni tampoco después de media hora de ebullición lenta.

Sólo prolongando la ebullición 2-3 horas aparece por enfriamiento un tenue precipitado de color naranja mezclado con los cristales del dinitrofenol que no ha reaccionado.

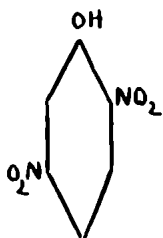
El precipitado contiene Hg cuya concentración no se determinó.

No da reacción de sal mercuriosa.

No funde; por acción del calor se descompone.

Es soluble en cianuro de potasio y en álcalis.

2-5 DINITROFENOL (DINITROFENOL δ)



Tratamiento con Nitrato Mercurico:

Siguiendo la misma técnica se trata el δ dinitrofenol con nitrato mercurico.

En frío no se obtiene resultado. En caliente se obtiene un polvo amarillo naranja mezclado con gotitas de Hg.

El polvo amarillo naranja es semejante al obtenido en la experiencia anterior.

Es tambien soluble en cianuro de potasio y en álcalis.

3-4 DINITROFENOL (DINITROFENOL δ)



Tratamiento con Nitrato Mercurioso:

En frío no se obtiene resultado.

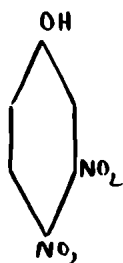
En caliente se obtiene un polvo amarillo pardo, mezclado con cristales del dinitrofenol sin combinar.

El polvo contiene Hg; no se puede hacer la determinación cuantitativa.

No es una sal mercuriosa.

Es soluble en álcalis y en cianuro de potasio.

3-4 DINITROFENOL (DINITROFENOL δ)



Tratamiento con Nitrato Mercurico:

En frío no se obtiene resultado.

En caliente despues de media hora de ebullición lenta no se obtiene resultado.

Prolongando la ebullición (2 horas) la solución enrojece y por enfriamiento se obtiene un polvo de color pardo; (parece haber descomposición).

Dicho polvo contiene Hg, pero no se hizo la determinación cuantitativa.

2-3 DINITROFENOL (DINITROFENOL E)



Tratamiento con Nitrato Mercurioso:

No se obtuvo reacción con este dinitrofenol y nitrato mercurioso; ni en frío ni en caliente.

Tratamiento con Nitrato Mercúrico:

No se obtuvo reacción ni en frío ni en caliente.

OBSERVACIONES SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE LOS DINITROFENOLES

Frente a los dinitrofenoles el nitrato mercurioso no actúa en la misma forma en todos los casos.

Frente al 2-5 dinitrofenol, y al 3-4 dinitrofenol actúa como agente mercuriante, en forma análoga a la que se tiene en el caso de los monitrofenoles.

Se obtiene en pequeña proporción, sustancias que han de ser complejos mercúricos mezclados con los cristales del dinitrofenol que no ha reaccionado.

Comportamiento semejante al del metanitrofenol.

En cambio el 2-4 dinitrofenol y el 2-6 dinitrofenol, reaccionan en frío con el nitrato mercurioso, dando lugar a la formación de complejos mercuriosos, a los que se puede asignar la fórmula propuesta por Dansi y Sempronj.

Frente al nitrato mercúrico por otra parte, se tienen distintos comportamientos, pues mientras el 2-4 dinitrofenol forma un complejo mercurioso, el 2-6 dinitrofenol da lugar a la formación de un compuesto mercúrico; pudiera tratarse de anhídrido del 2-6 dinitrofenol, El comportamiento de este dinitrofenol frente el nitrato mercúrico es más lógico puesto que se obtiene un compuesto mercúrico; en cambio resulta más difícil explicar el porqué el 2-4 dinitrofenol, tratado con nitrato mercúrico, da lugar a la formación de un complejo mercurioso. Sin embargo observando el comportamiento de las sales mercúricas, vemos que pueden actuar como oxidantes.

En efecto en las distintas tentativas llevadas a cabo para la mercuri-

zación de las quinona, observa Dimroth que la hidroquinona tratada con acetato mercurico da lugar a la formación de quinhidrona (Ber. 32-700 1899). §14)

Negogi por su parte dice, que tratando la hidroquinona con cloruro mercurico, en medio de bicarbonato de sodio y glicerina, obtiene un compuesto de esta fórmula:



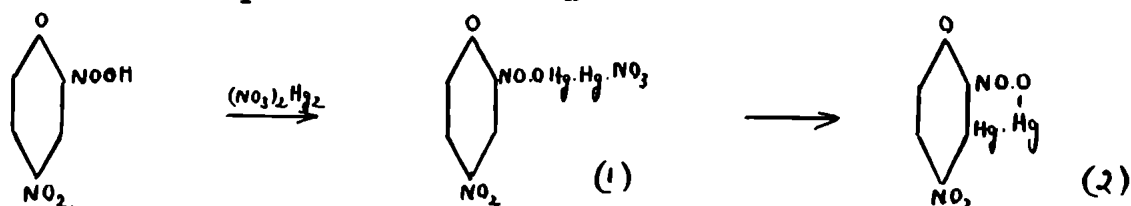
Dicho compuesto está impurificado por la presencia de quinona, cloruro mercurioso y mercurio. Hizo tambien ensayos sin alcalinizar con bicarbonato de sodio y en todas los casos comprueba la formación de quinhidrona (Journal of the Indian Chem. Soc. XII Abril 1935; n° 4, 211-215) §15).

Se ve entonces que la sal mercurica oxida la hidroquinona a quinona, y a su vez se reduce a cloruro mercurioso y mercurio.

En el caso del 2-4 dinitrofenol se reduce entonces el nitrato mercurico a nitrato mercurioso. Se comprueba en efecto en el líquido que queda despues de separado el complejo mercurioso cristalizado, la presencia de nitrato mercurioso.

Este es entonces el que reacciona con el dinitrofenol, para producir el compuesto mercurioso ya citado.

La reacción que podría tener lugar entre el nitrato mercurioso y el 2-4 dinitrofenol podría ser la siguiente:



El compuesto (1) tiene un 62% de mercurio.

El compuesto (2) tiene un 69% de mercurio.

La mezcla de ambos, da un promedio de 65,5% de Hg; se puede pues suponer que el compuesto mercurioso obtenido a partir del 2-4 dinitrofenol y el nitrato mercurico que tiene una concentración de 65-66% de Hg, sea una mezcla de (1) y (2).

Este mismo comportamiento del 2-4 dinitrofenol y el 2-6 dinitrofenol se repite frente al acetato mercurico.

En efecto el 2-4 dinitrofenol forma un compuesto mercurioso.

El 2-6 dinitrofenol forma un compuesto mercurico impurificado por la presencia de mercurio precipitado, como se relata a continuación.

COMPORTAMIENTO DEL 2-4 DINITROFENOL FRENTE AL ACETATO MERCURIOSO

Se comienza por preparar una solución que contenga 5,5 gr.% de mercurio, con el fin de operar en las mismas condiciones que con el nitrato mercurico.

Se toman 8,73 gr. de acetato y se disuelven en 100 cc. de agua destilada; luego se acidula con ácido acético para impedir la formación de compuestos básicos de mercurio.

0,5 gr. de 2-4 dinitrofenol se disuelven en 120 cc. de solución hidroalcohólica; se calienta un poco para facilitar la disolución.

Una vez frío se agrega 14,6 cc. de la solución de acetato mercurico; a las 24 horas aparece un tenue precipitado amarillo; y al concentrar suavemente se obtienen unas eslamas muy brillantes de color amarillo naranja que dan reacción de sales al mínimo.

No funden, por acción del calor se descomponen depositando mercurio en las paredes frías del tubo.

Una determinación rápida dió 47,9% de Hg, lo que se aparta de los otros compuestos mercuriosos obtenidos hasta ahora con el 2-4 dinitrofenol. Por eso se repetirán las determinaciones para llegar a alguna conclusión satisfactoria.

COMPORTAMIENTO DEL 2-6 DINITROFENOL CON EL ACETATO MERCURICO

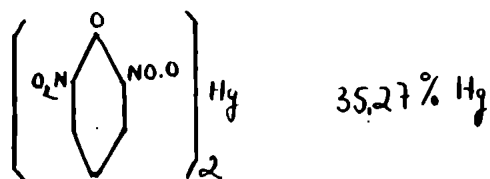
Se disuelven 0,25 gr. de 2-6 dinitrofenol en 140 cc. de solución hidroalcohólica, calentando un poco para disolver.

En frío se agrega 7,3 cc. de la solución de acetato mercúrico; a las 24 horas aparece un precipitado amarillo sucio, y al concentrar suavemente se obtiene un precipitado amarillo mezclado con otro de color negro que parece mercurio.

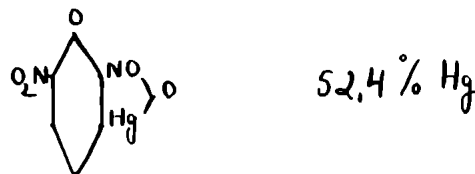
El compuesto amarillo no da reacción de sal mercuriosa y su aspecto es el mismo que presenta la sustancia obtenida frente al nitrato mercúrico.

No funde, por el calor se descompone depositando mercurio.

El precipitado se presenta como un polvo de color amarillo verdoso. Su concentración de mercurio es de 54,4%. La que presenta el compuesto obtenido frente al nitrato mercúrico, es de 59,5%. Ambas concentraciones son superiores a las que corresponden a:



2-6 dinitrofenato de Hg



anhidrido del 2-6 dinitrofenol

Hantzsch da, para este anhídrido, el dato de 36,49% de Hg; como podemos observar este dato corresponde al nitrofenato, debe tratarse pues de un error.

La sustancia obtenida en el caso que comentamos debe ser una mezcla del anhídrido mercúrico correspondiente, con un poco de mercurio pro-

precipitado. Esto se comprueba perfectamente en el caso del acetato mercuríco, luego puede extenderse al caso del nitrato mercuríco, y explicar así el dato alto de mercurio que se obtiene en ambos casos.

COMPORTAMIENTO DEL ACIDO PICRICO

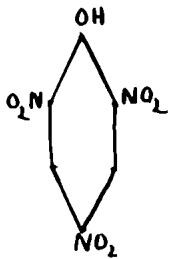
frente al

NITRATO MERCURIOSO

y al

NITRATO MERCURICO

2-4-6 TRINITROFENOL (Acido Pítrico)



Tratamiento con Nitrato Mercurioso:

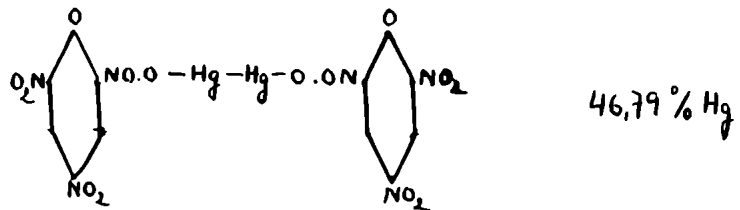
Se disuelve un gramo de ácido pítrico en la solución hidroalcohólica al 10%, calentando un poco para disolver.

En frío se trata con nitrato mercurioso y se obtiene de inmediato un abundante precipitado amarillo canario.

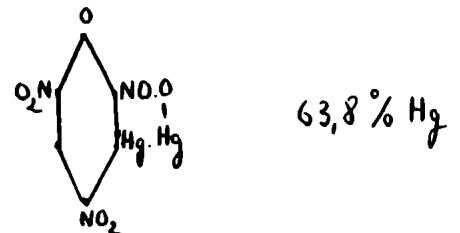
Lavado y secado se observa que se trata de una sal mercuriosa.

Concentración de Hg: 61-62 %.

Dicha concentración es superior a la correspondiente al picrato mercurioso de esta fórmula:



En cambio parece corresponder a esta obra fórmula del tipo propuesto por los autores italianos Dansi y Sempronj:

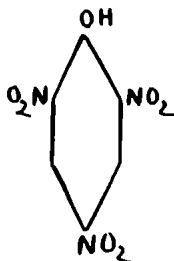


No funde, por el calor se descompone con pequeñas explosiones depositando Hg en las paredes frías del tubo.

Tratando con cianuro de potasio o con álcalis, se obtiene un precipitado negro de mercurio, pero es estable en medio ácido y alcalino débil hasta pH: 10,2.

Más allá de este límite empieza a oscurecerse tomando aspecto verdoso por el mercurio precipitado.

2-4-6 TRINITROFENOL (Acido Pírico)



Tratamiento con Nitrato Mercuríco:

Se disuelve un gramo de ácido pírico en 100 cc. de solución hidroalcohólica al 10% calentando un poco para disolver.

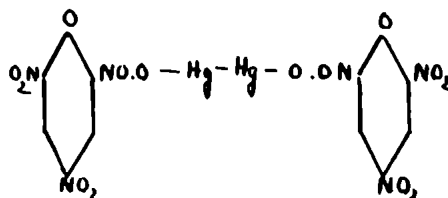
En frío se agrega 16 cc. de la solución de nitrato mercuríco, se agita y deja 24 horas, al cabo de las cuales se observan pequeñísimas cristales.

Se concentra un poco la solución, calentando suavemente, y por enfriamiento aparecen hermosas agujas anaranjadas.

Lavadas y secadas resultan ser de reacción mercuriosas.

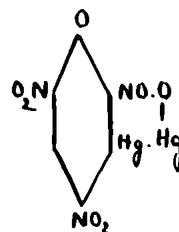
Concentración de Hg: 52,9 %.

Dicha concentración es superior a la que corresponde al picrato mercurioso de esta fórmula:



46,79 % Hg

En cambio es inferior a la correspondiente al complejo mercurioso del tipo propuesto por Dansi y Sempronj:



63,8 % Hg

No funde; por el calor se descompone con pequeñas explosiones.

Tratado con cianuro de potasio o con álcalis, se obtiene un precipitado negro de mercurio. Es estable en cambio en medio ácido y alcalino débil hasta un pH 10,2; más allá de este límite empieza a oscurecerse y toma aspecto verdoso debido al mercurio precipitado.

Para tratar de aclarar la constitución de este compuesto se trató al ácido pícrico con otro agente mercuriante como es el acetato mercurico.

Los resultados obtenidos se relatan a continuación.

OBSERVACIONES SOBRE EL COMPORTAMIENTO DEL 2-4-6 TRINITROFENOL

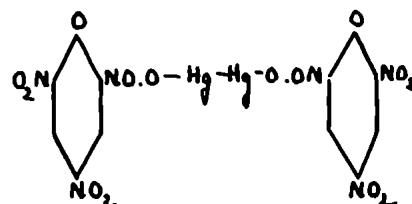
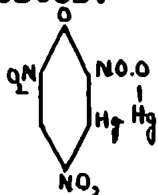
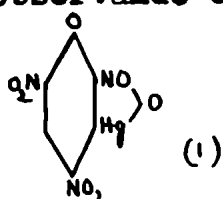
Se comporta en forma parecida a la del 2-4 dinitrofenol; en efecto frente al nitrato mercurioso forma un complejo al que puede asignarse la fórmula propuesta por Dansi y Sempronj.

Frente al nitrato mercurioso forma también un compuesto mercurioso, como sucede con el dinitrofenol citado. Como se dijo antes, ello puede atribuirse a la acción oxidante de las sales mercuricas, las que a su vez se reducen a mercuriosas.

Resulta más difícil establecer la constitución del compuesto mercurioso que se obtiene en este caso. Dicho compuesto tiene una concentración de mercurio de 53%.

Puede tratarse de una mezcla de complejos, porque como veremos más adelante, este mismo compuesto se obtiene con el acetato mercurioso y con la modificación de la técnica de Hantzsch. De modo que debe existir una relación entre dichos complejos mercuriosos, y el anhídrido de este autor.

Observando estos compuestos:



Se tiene en (1) una concentración de 46,79% de Hg.

Hantzsch da para este compuesto una concentración de 49,18% de Hg.

Se tiene en (2) una concentración de 63,8% de Hg.

Se tiene en (3) una concentración de 46,79% de Hg.

Vemos que (1) y (3) tienen la misma concentración de mercurio, y que la fórmula de éste es el doble que la de aquél.

Una mezcla del producto (1) y del producto (2) nos daría una concentración de 55,2% de mercurio, que es muy aproximada a la del compuesto obtenido.

Lo interesante en el comportamiento de ácido pícrico es que dá lugar a la formación de un complejo del tipo propuesto por Damsi y Sempronj cuando se la trata con nitrato mercurioso, en lugar de formar un picrato mercurioso común.

TRATAMIENTO DEL ACIDO PICRICO CON ACETATO MERCURICO

Se preparó una solución de acetato mercurico que contiene 5,5 gr.% de mercurio, con el fin de ponerse en las mismas condiciones que con el nitrato mercurico.

Para ello se disuelven 8,73 gr. de sal en agua destilada, y se acidula con ácido acético para impedir la formación de compuestos básicos de mercurio.

Un gramo de ácido picrico se disolvió en 100 cc. de solución hidroalcohólica calentando un poco para disolver.

En frío se agregan 16 cc. de la solución de acetato mercurico. En frío no se obtiene reacción; en cambio calentando por espacio de media hora a ebullición lenta, aparece por enfriamiento agujas de color amarillo naranja.

Lavadas y secadas resultan tener reacción mercuriosa, y su concentración de mercurio es de: 52,5 % Hg.

Dicha concentración es la misma que la que presenta el compuesto obtenido por acción del nitrato mercurico sobre el ácido picrico. Debe existir una estrecha relación entre dichos compuestos y el anhídrido mercurico de Hantzoh.

En efecto, modificando la técnica de este autor, y tratando el ácido picrico con el óxido de mercurio, a ebullición en vez de hacerlo a 80° se obtiene despues de varias horas de ebullición a reflujo pequeñas agujas anaranjadas, que lavadas y secadas tienen también reacción mercuriosa.

Su concentración de mercurio es de 52,5 %.

Vemos pues, que es la misma de los compuestos obtenidos por acción del nitrato mercurico o del acetato mercurico sobre el ácido picrico. Se púden hacer las mismas reflexiones que es el caso del nitrato mercurico, respecto a considerarlas como mezclas de compuestos.

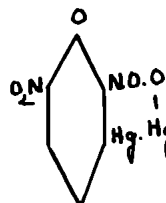
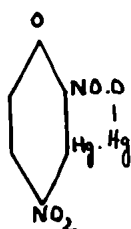
Por lo menos se tiene la comprobación de que las sustancias mercuriantes como el óxido de mercurio reaccionan en idéntica forma frente al ácido picrico, puesto que en todos los casos, se obtienen agujas anaranjadas con un 52-53 % de mercurio, y que dan reacción de sal mercuriosa.

1917

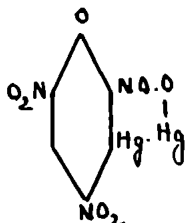
RESUMEN

Se estudia el comportamiento del orto, meta y para nitrofenol; de los dinitrofenoles 2-3, 2-4, 2-5, 2-6, y 3-4; y del ácido pícrico frente a las soluciones del nitrato mercurioso y de nitrato mercúrico.

Se aíslan los complejos anhidro-mercuriosos de los dinitrofenoles 2-4 y 2-6:



El picrato mercurioso de Liebig, parece ser en realidad el picrato anhidro-mercurioso:



Se discute la interpretación que del mecanismo de la reacción de Zappi entre los enoles y el nitrato mercurioso, proponen los químicos italianos Dansi y Sempronj.

Marta Kleppentrich

MEMORANDUM

- D. O. N. A.
- (1) Zappi Enrique V. "Un nuevo reactivo general de las formas enólicas; el nitrato mercurioso". Anal. Asoc. Quim. Arg. (1931) 19; 199. Bull. Soc. Chim. de France (1932) 51; 54.
 - (2) Zappi Enrique V. y Manini A. "(IV) Interpretación del mecanismo de la reacción". Anal. Asoc. Quim. Arg. 26 (1938) n°135.
 - (3) Dansi y Sempronj. "Osserz^{ione} su di un reattivo della forma enolica". Gazzetta Chim. Ital. 63 (1933) 560.
 - (4) Hantzsch y Auld. "Ueber Mercuri-Nitrophenole" Ber. 39; 1105-1110 (1906)
 - (5) Varet R. "Recherches sur les sels du mercure. Sulfate mercurique". Ann. de Chim. et Phys. 3 (1894-1896) 130.
 - (6) Liebig "Beilstein's Handbuch II 688.
 - (7) Treadwell F.P. "Trattato di Chimica Analitica" 1° edición italiana, Vallardi, Milano; 2; 127.
 - (8) Calderón Emilio A. "Contribución al estudio del mejoramiento de la técnica, de la obtención de la m.nitroanilina a partir del m.nitrobenceno". An. Asoc. Chim. Arg. 26 n° 133; pag. 30 y sig.
 - (9) Bantlin "Ueber Metanitrophenol und seine Derivate" Ber. 11. 2100.
 - (10) Halleman "Préparation du m.nitrophenol" Rec. des Trav. Chim. des Pays Bas. 21, 435.
 - (11) Reverdin de la Harpe "Preparación del 2-4 dinitrofenol". Chem. Z. 16, 45.

- (12) Holleman y Wilhemy "Préparation des ~~di~~^{di}nitrophenols" Rec. des Trav. Chim. des Pays Bas 21, 432.
- (13) Henriques "Ueber neue Nitroverbindungen des Phenols" A. 215; 321.
- (14) Dimroth Otto "Ueber die Einwirkung von Quecksilveroxydsalzen auf aromatische Verbindungen" Ber. 32, 760; (1899)
- (15) Neogi P. "Organo mercuric compounds of phenols and aromatic amines" J. of the Indian Chem. Soc. XII, (April 1935) n°4, 211-215.
-