

ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FISICO - QUIMICAS
Y NATURALES DE ZARAGOZA

REACCIONES INORGANICAS DEL CLORURO DE ACETILO

DISCURSO DE INGRESO LEIDO POR EL ACADEMICO ELECTO

ILMO. SR. D. RAFAEL USON LACAL

*EN EL ACTO DE SU RECEPCION SOLEMNE
CELEBRADA EL DIA 19 DE ENERO DE 1969*

Y

DISCURSO DE CONTESTACION POR EL ACADEMICO

ILMO. SR. D. JUAN MARTIN SAURAS



ZARAGOZA

1969

ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FISICO - QUIMICAS
Y NATURALES DE ZARAGOZA

REACCIONES INORGANICAS DEL CLORURO DE ACETILO

DISCURSO DE INGRESO LEIDO POR EL ACADEMICO ELECTO

ILMO. SR. D. RAFAEL USON LACAL

*EN EL ACTO DE SU RECEPCION SOLEMNE
CELEBRADA EL DIA 19 DE ENERO DE 1969*

Y

DISCURSO DE CONTESTACION POR EL ACADEMICO

ILMO. SR. D. JUAN MARTIN SAURAS



Z A R A G O Z A

1 9 6 9

REACCIONES INORGANICAS DEL CLORURO DE ACETILO

POR EL ACADÉMICO

ILMO. SR. D. RAFAEL USÓN LACAL

Excelentísimo Sr. Presidente.

Excelentísimos e Ilustrísimos Señores Académicos,

Señoras y Señores:

Deseo hacer constar mi agradecimiento al Excmo. Sr. Presidente y a los miembros de la Academia de Ciencias de Zaragoza por mi designación como Académico electo y quiero significar que ésta me satisface de modo especial. De un lado, este contento procede de la sorpresa : siempre satisface más obtener algo que no se espera ; de otro, porque llamado ahora por vuestra generosa benevolencia a compartir las tareas de la Academia, espero tener oportunidad de demostrar con mi trabajo, el reconocimiento que debo a la gentileza con que siempre me habéis distinguido.

De manera destacada, quiero subrayar la hospitalidad con que las páginas de la prestigiosa Revista de esta Academia han acogido una parte de mi labor de investigación : desde el volumen correspondiente al año 1950 (donde apareció mi Tesis Doctoral) hasta la fecha (en que está en prensa la Tesis Doctoral de uno de mis colaboradores), la Revista de la Academia de Ciencias de Zaragoza ha publicado unos veinte trabajos míos, personales o en colaboración. Así que, a través de la Revista, estoy ligado indirectamente a esta Academia desde hace diez y ocho años, conozco su alta evaluación, no sólo nacional sino internacional y creo estar en condiciones de justipreciar el honor que se me dispensa y que rendidamente agradezco.

Me precedió en el puesto para el que me habéis llamado, el Ilmo. Sr. D. Celestino José Pueyo Luesma, a quien no tuve el privilegio de conocer pero cuya labor docente, profesional, socio-económica y aun artística lleva la impronta del hombre excepcional, capaz de mantener el equilibrio justo y la más perfecta armonía en todas estas actividades merced a su gran calidad intelectual y entrega sin reservas a sus tareas. Al dedicarle este recuerdo sé bien que de ningún modo puedo aspirar a sustituirlo en la Academia y que habré de esforzarme para llegar a ser un sucesor admisible.

Es un grato deber, expresar ahora mi agradecimiento a todas las perso-

nas que han hecho posible mi presencia aquí, en este momento y situación : mis familiares, mis profesores, mis compañeros y colaboradores. Y no quiero resistir el impulso de citar, de manera especial por su significación en mi vida a mis padres y hermanos, que con un cariño y paciencia infinitos no sólo aceptaron mi apartamiento del cauce familiar sino que me apoyaron y alentaron en todo momento. A mi Maestro, el Prof. Dr. Juan Martín Sauras, con cuya guía me inicié en la investigación científica y la docencia universitaria. A mi esposa, capaz de renunciar sin un gesto a muchas horas que le debía y llenar de estímulo y serenidad las escasas restantes.

El tema que voy a tener el honor de exponer a ustedes, *Reacciones inorgánicas del cloruro de acetilo*, ha sido uno de los campos de mi trabajo durante los últimos diez años, con la ayuda experimental de un grupo de colaboradores. Aunque los halogenuros de acetilo son reactivos orgánicos muy empleados, desde antiguo, sus reacciones con compuestos inorgánicos habían sido estudiadas de modo fragmentario y poco sistemático, a pesar de que —como han puesto de manifiesto nuestros trabajos— la gran reactividad de los halogenuros de acetilo se despliega también de manera destacada frente a compuestos inorgánicos.

Este olvido anterior de la *química inorgánica de estos reactivos orgánicos* no es exclusivo de este caso ; por el contrario, podríamos encontrar muchas situaciones análogas, todas ellas debidas a idénticas causas : el progreso de la Ciencia (conocimiento acumulativo, en la designación de Conant) ha provocado el aumento explosivo de los hechos científicos conocidos lo que, a su vez, ha obligado al hombre a una compartimentalización de la Ciencia no sólo para su enseñanza y estudio, sino también para su cultivo. Como consecuencia, un químico especialista rehuye frecuentemente proseguir sus investigaciones en lo que es una extensión lógica de su trabajo anterior, simplemente porque le llevaría a penetrar en una zona en la que se siente inseguro, en terrenos que, por su formación anterior, no le son familiares. Con esta actitud, no sólo contribuye a forzar más y más una separación de campos de trabajo que es puramente artificial y se funda sólo en la limitación del cerebro humano, que impide abarcar a un solo hombre amplias zonas del conocimiento, sino que una porción de hechos interesantes quedan sin descubrir o son descubiertos con retraso, precisamente en estas zonas fronterizas entre dos grandes especialidades.

Esta razón de índole puramente personal —mi interés por el trabajo en las fronteras entre la química orgánica y la inorgánica— y la anterior más amplia —el convencimiento de la unidad de la Ciencia— son los motivos particulares que me llevaron a iniciar sistemáticamente el estudio del campo de las reacciones inorgánicas de los halogenuros de acetilo.

Los resultados obtenidos con la ayuda de mis colaboradores Srta. González Pena, Sr. Vitaller Alba, Srta. Puebla Remacha, Sr. Riera González, Sr. Menéndez González, Srta. Contreras Viguria, Srta. Paramio Ruiz, y Sr. Castro Valerio, han sido publicados en parte en sus correspondientes

Tesis Doctorales o están pendientes de publicación. En todo caso, este Discurso de ingreso recoge, por primera vez, en forma sistemática el conjunto de hechos que hemos logrado reunir en la investigación de esta zona de trabajo, si bien en forma resumida y desprovista de detalle experimental.

REACCIONES INORGANICAS DEL CLORURO DE ACETILO

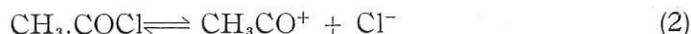
Las observaciones realizadas sobre varios centenares de reacciones de cloruro de acetilo con compuestos inorgánicos, hidratados o anhidros, se pueden sistematizar del modo siguiente:

1. *Acción sobre el agua de hidratación.* Todos los compuestos inorgánicos hidratados reaccionan con cloruro de acetilo, según el siguiente proceso

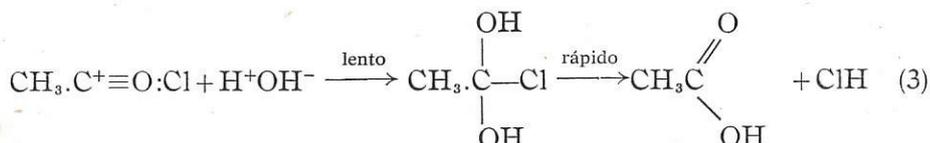


en el que el ClH formado se desprende, sobre todo si se opera a la temperatura de reflujo del $\text{ClCO} \cdot \text{CH}_3$ (49-50°C), mientras el ácido acético simultáneamente formado permanece en disolución.

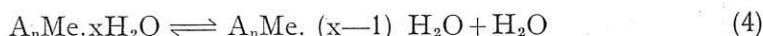
La reacción es completamente general y tiene lugar con todas las sustancias inorgánicas hidratadas. Tanto si se trata de agua de red, agua de coordinación o agua aniónica, el agua de los hidratos salinos se comporta frente al cloruro de acetilo como si fuese esencialmente libre. Nuestra interpretación del mecanismo de todas estas reacciones, se puede resumir del modo siguiente, la pequeña conductividad del cloruro de acetilo ($\kappa = 3,5 \times 10^{-7}$ ohm. cm^{-1} , a 0°C, Int. Crit. Tablas 6, 143, 1926) se debe sin duda a su autodisociación según



y el catión acetilo $\text{CH}_3 \cdot \text{C}^+ \equiv \text{O}$: tendrá una carga positiva parcial sobre el átomo de carbono, que se convierte así en un núcleo capaz de reaccionar con grupos nucleofílicos (anionoides). De este modo, el ataque al agua de los hidratos salinos resultaría ser un proceso $\text{S}_\text{N} 2$ debido al ataque del OH^- del agua sobre el átomo de carbono del grupo carbónilo



Esto requiere que el agua de los hidratos salinos se comporte como esencialmente libre o fácilmente liberable según un equilibrio



de acuerdo con la reactividad observada.

El amoníaco, presente en las amminas metálicas, no se comporta de igual modo: ya que no reacciona con cloruro de acetilo hay que concluir que está más fuertemente ligado, que el enlace del metal con el amoníaco es preferentemente covalente mientras el del agua es electrostático, o simplemente, que los amoniacatos son inertes y los hidratos lábiles, desde el punto de vista cinético.

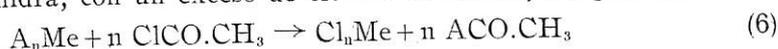
En todo caso y por lo que respecta a la reactividad frente al cloruro de acetilo, todos los tipos de agua en compuestos inorgánicos resultan ser fácilmente accesibles al ataque por el reactivo y los diferentes nombres con que se les distingue (agua de red, de coordinación, aniónica) no parecen justificados, por lo menos en cuanto a que no existen diferencias en su resistencia al ataque del reactivo que nos ocupa.

2. *Ataque a los compuestos inorgánicos.* Pero, además del ataque al agua de cristalización de las sales hidratadas, el cloruro de acetilo es capaz de provocar modificaciones más profundas pues, según el esquema general



se produce una sustitución del anión A^- de la sal metálica de partida por el número correspondiente de grupos Cl^- del cloruro de acetilo. Estos procesos tienen lugar también con muchos compuestos anhidros, lo que demuestra que transcurren del modo como se representa en (5) y que la entrada de grupos Cl^- no se debe, por ejemplo, a una reacción secundaria con el ClH formado en la hidrólisis del $ClCO.CH_3$ con el agua de los hidratos salinos, según (1).

En general, los procesos de intercambio (5) representan equilibrios cuya situación vendrá dada por las condiciones termodinámicas imperantes en cada caso. Sin embargo, trabajando en condiciones preparativas, es decir, con exceso de cloruro de acetilo y a la temperatura de reflujo, nos ha sido posible llevar al final muchas de estas reacciones, incluso provocando la total sustitución de los grupos A^- por grupos Cl^- , es decir, llegando a la preparación de halogenuros metálicos anhidros. Como las reacciones tienen lugar simplemente calentando a reflujo una muestra de una sal del metal, hidratada o anhidra, con un exceso de cloruro de acetilo, los procesos

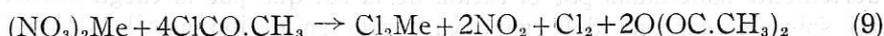
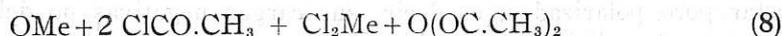


tienen interés preparativo, en muchos casos.

En otros procesos del tipo (6), cuando se parte de una sal hidratada $A_nMe.xH_2O$ se superpone, naturalmente, el proceso (1) y esto da lugar a la formación de un número de moles de ácido acético igual al de moléculas de agua presentes en la sal de partida. El ácido acético formado puede entonces solvatar al catión metálico y se obtienen así cloruros metálicos, con ácido acético de cristalización



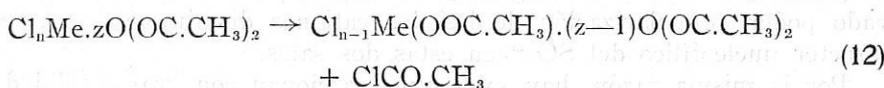
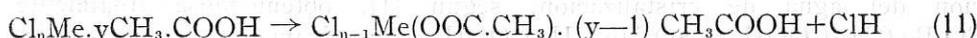
Cuando el producto de partida es un óxido, o una oxisal de anión fácilmente descomponible como el nitrato las reacciones (6) dan lugar a la formación de anhídrido acético



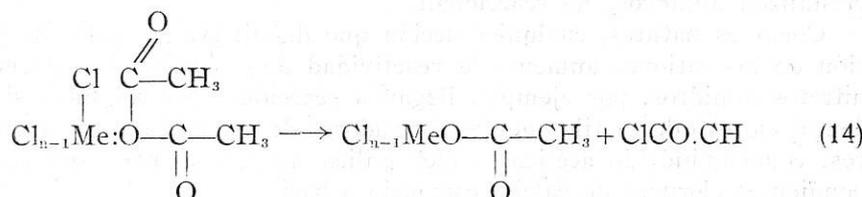
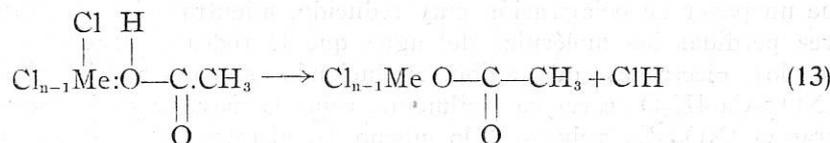
El anhídrido acético formado en ambos casos es capaz de solvatar también los cationes metálicos



La estabilidad de los solvatos obtenidos según (7) y (10) varía de un caso a otro. A veces, basta pasar una corriente de aire seco (eventualmente, caliente) para provocar la desolvatación y obtener finalmente halogenuros anhidros. Otras, estos ensayos dan lugar a descomposiciones



con formación de cloroacetatos metálicos y liberación de ClH o, respectivamente, ClCO·CH₃. En general, esto es tanto más fácil que ocurra cuanto mayor es la carga y menor el tamaño del catión Me⁺, dos factores que aumentan la solidez del enlace metal-oxígeno dador y que permite interpretar los procesos, según el siguiente esquema



3. *El intercambio de aniones.* A la luz de la interpretación de la reacción del cloruro de acetilo con el agua de los hidratos salinos como un ataque nucleofílico del OH⁻ al carbono positivo del catión acetilo, es claro que con los aniones de las sales inorgánicas tratadas el primer paso del ataque debe ser semejante, es decir, un proceso nucleofílico (anionóide) que lleva

a la formación de la correspondiente sal de acetilo, como hemos formulado de modo general en (5) y (6). Para que esto suceda con mayor facilidad, los aniones de las sales que sufran el ataque del cloruro de acetilo deberán estar poco polarizados, es decir, sus cargas negativas no deben estar más fuertemente solicitadas por el catión de la sal que por la carga positiva parcial sobre el carbono del grupo carbónilo en el ión acetilo $\text{CH}_3\text{C}^+\equiv\text{O}$. Con otras palabras, el átomo del sustrato que sufre acilación actúa siempre como nucleófilo y las circunstancias que intensifiquen este carácter favorecerán la reacción, mientras las que puedan atenuarlo la entorpecerán o llegarán a impedirlo.

Entre estas últimas circunstancias se cuenta la presencia en la sal de un catión pequeño y de alta carga y, por consiguiente, de gran poder de polarización sobre el anión. De acuerdo con esto, los sulfatos de berilio y magnesio no dan lugar a la formación de los correspondientes cloruros, sino que la acción del cloruro de acetilo produce únicamente la eliminación del agua de cristalización, según (1), obteniéndose finalmente $\text{SO}_4\text{Be}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$ y $\text{SO}_4\text{Mg}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$, respectivamente, porque el elevado poder de polarización de los dos cationes disminuye fuertemente el carácter nucleofílico del SO_4^- en estas dos sales.

Por la misma razón, hay sales que reaccionan con gran facilidad cuando el catión que contienen tiene su poder de polarización muy disminuido y cuya reactividad desciende hasta anularse cuando sufren modificaciones previas que aumenten dicho poder de polarización. Así, la reactividad de muchas sales hidratadas, por lo que se refiere al intercambio de sus aniones por grupos Cl^- del cloruro de acetilo, es mucho mayor que las de las correspondientes sales anhidras, porque el voluminoso catión hidratado tiene un poder de polarización muy reducido, mientras el catión desnudo, una vez perdidas las moléculas del agua que le rodean, atrae más fuertemente los electrones del anión, reduciendo su nucleofilia. Por ello, el $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ reacciona fácilmente, como la mayoría de los nitratos, mientras el $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$ anhidro y lo mismo los nitratos de Sr y Ba que también cristalizan anhidros, no reaccionan.

Como es natural, cualquier acción que disminuya el poder de polarización de los cationes aumenta la reactividad de las sales. Los mencionados nitratos anhidros, por ejemplo, llegan a reaccionar con facilidad si se añaden al cloruro de acetilo agentes formadores de complejos, con átomos dadores, como anhídrido acético, o éter etílico, transformándose en los correspondientes cloruros de calcio, estroncio o bario.

4. *Reacciones con combinaciones de elementos en alto grado de valencia.* Cuando las combinaciones A_nMe que reaccionan con cloruro de acetilo contienen un catión en alto grado de valencia ($n \geq 3$) los procesos no conducen a la formación de halogenuros metálicos sino que forman oxihalogenuros o cloroacetatos.

Así por ejemplo, las reacciones de cloruro de acetilo con los trióxidos de Cr, Mo, W y U conducen, en un primer paso, a la formación de los correspondientes dióxidicloruros.



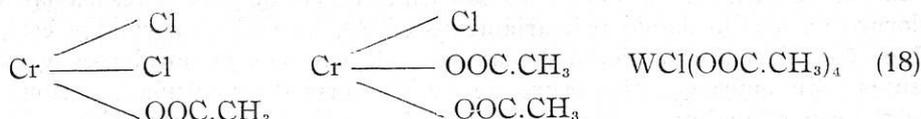
En principio, nada se opone a que esta sustitución de un O= por dos Cl⁻ se pueda repetir y eso debería conducirnos, a través de la formación de oxotetracloruros



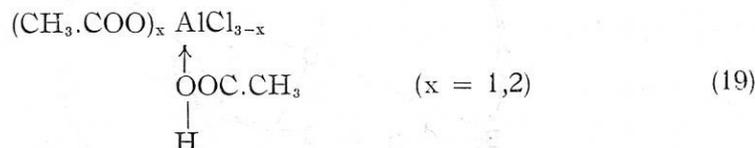
a la producción final de hexahalogenuros según



Sin embargo, los procesos (16) y (17) no han sido observados hasta el presente, bien porque no se realicen bien porque quedan enmascarados por procesos redox que reducen la valencia del elemento Me a través de la oxidación de Cl⁻ del cloruro de acetilo a cloro elemental*. Estas reacciones de oxidación se realizan de manera completa con un calentamiento prolongado y llevan, por ejemplo, a la formación de cloroacetatos del metal en un grado de oxidación inferior al que presentaba en el compuesto de partida, como



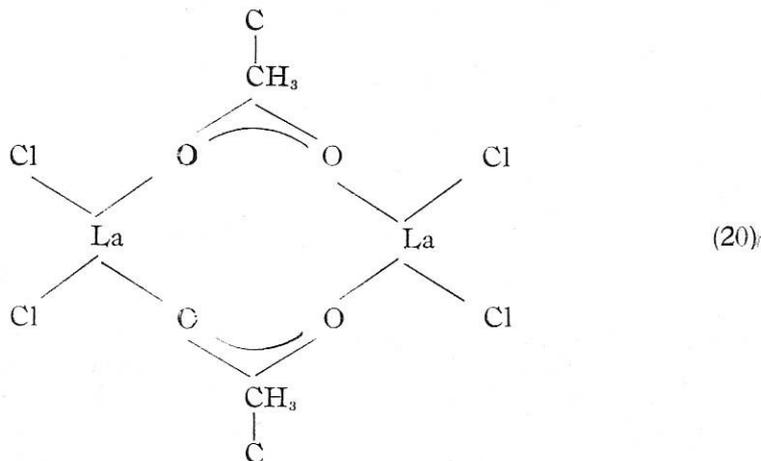
Cuando la valencia del metal en el producto de partida es suficientemente alta, sin serlo demasiado, se obtienen directamente cloroacetatos sin que, en tal caso, se observan simultáneamente redox. Esto sucede con las sales de algunos elementos trivalentes cuyos tricloruros son insolubles en cloruro de acetilo. Entre los distintos cloroacetatos preparados se pueden distinguir dos tipos. El primero (19) puede ilustrarse por los compuestos de aluminio



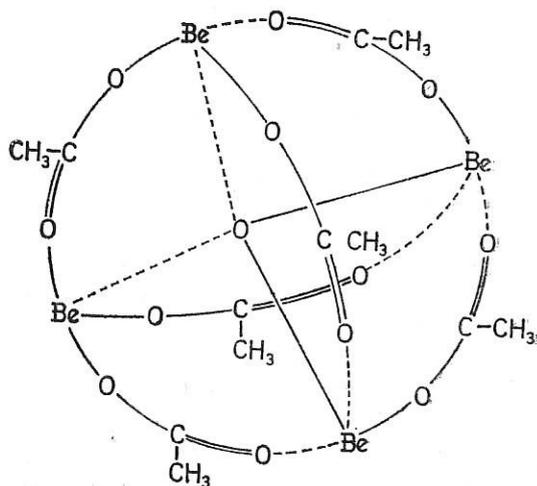
donde la cuarta posición de coordinación del átomo de aluminio está saturada por incorporación de una molécula de ácido acético (formado en la descomposición de las moléculas de agua de la sal hidratada de partida según

* Tampoco con FCO·CH₃ se consiguen los compuestos CrOF₄ ó CrF₆, pues el Cr se reduce, con oxidación del metilo.

(1)). El segundo tipo es el correspondiente al dicloruromonoacetato de lantano que incorpora acético y que satura su tetravalencia a través de la formación de puentes de acetato, como en (20)

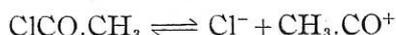


El único caso de elemento de más baja valencia, que se comporta de manera comparable, es el berilio. Salvo el sulfato que no intercambia el anión como se ha mencionado antes, las sales hidratadas de berilio reaccionan con cloruro de acetilo dando primariamente Cl_2Be , lo cual es normal y está en línea con el comportamiento de las sales de cationes monovalentes y divalentes. Sin embargo, el cloruro de berilio formado continúa reaccionando para formar finalmente «acetato básico de berilio» $\text{OBe}_4(\text{OCC}\cdot\text{CH}_3)_6$



en el que un átomo de oxígeno está rodeado tetraédricamente por cuatro átomos de berilio y seis grupos acetato forman puentes entre cada dos átomos de berilio a lo largo de las seis aristas del tetraedro.

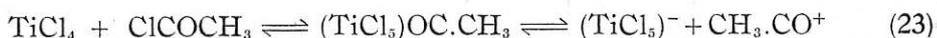
5. *Formación de complejos.* Hemos mencionado ya que el cloruro de acetilo puro tiene una conductividad específica pequeña, pero perfectamente medible, que puede atribuirse a su autodisociación en el sentido de la ecuación



liberando iones acetilo y cloruro. Esto permite predecir que los cloruros se comportarán como bases (por su capacidad para liberar el anión del disolvente, al disociarse) y los compuestos de acetilo lo harán como ácidos (por poder disociar el catión característico). Sin embargo la utilización del cloruro de acetilo como disolvente ionizante está sujeta a limitaciones, procedentes unas de su gran reactividad, y de otro lado, de su baja constante dieléctrica (15.8 a 20°C) que junto con su escaso poder de solvatación, le confieren un reducido poder disolvente. Así ningún halogenuro iónico anhidro se disuelve apreciablemente en el disolvente ClCOCH_3 .

Existen, además, muy pocos compuestos de acetilo capaces de poner iones $\text{CH}_3\cdot\text{CO}^+$ en libertad por lo que el número de ácidos potenciales es muy reducido.

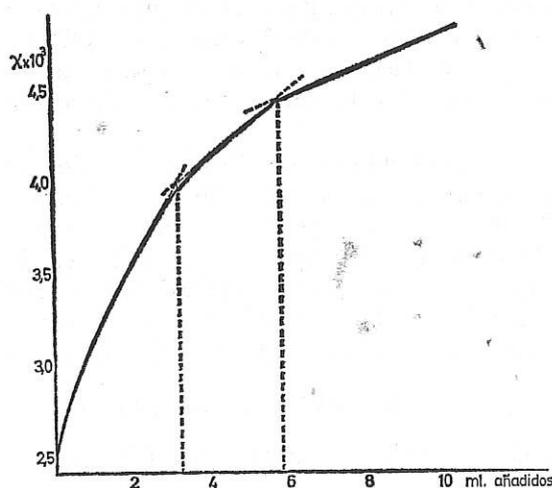
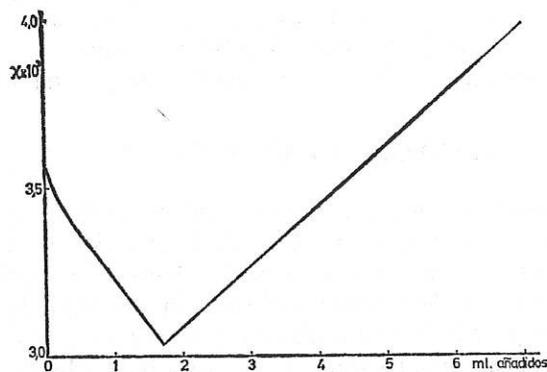
Sin embargo, el comportamiento de disoluciones de halogenuros covalentes en cloruro de acetilo, desde el punto de vista electroquímico, demuestra que los aceptores de iones cloruro se pueden considerar como ácidos indirectos, en este disolvente. En efecto, las disoluciones de SbCl_5 , TiCl_4 , SnCl_4 , AlCl_3 , FeCl_3 , etc. presentan conductividades específicas superiores en tres o cuatro potencias de 10 a la del disolvente puro, lo que permite interpretar el comportamiento de los solutos mediante la serie de reacciones



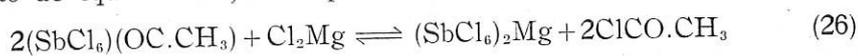
De este modo, la incorporación al cloruro de acetilo de estos halogenuros covalentes se traduce en la captación de iones Cl^- y, por lo tanto, en el aumento de la concentración de iones CH_3CO^+ lo que justifica el nombre de ácidos indirectos.

Con disoluciones de esta clase actuando sobre otras de halogenuros metálicos solvatados (por ejemplo, como las que se obtienen al hacer reaccionar cloruro de acetilo sobre halogenuros hidratados que dan lugar, como hemos visto a Cl_xMe . y $\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$) o sobre suspensiones de halogenuros poco so-

lubles hemos logrado estudiar procesos ácido-base en este disolvente, que han sido seguidos conductimétricamente. Por ejemplo, las figs. 1 y 2 dan gráficamente el curso de la neutralización de una disolución de SbCl_5 en ClCO.CH_3

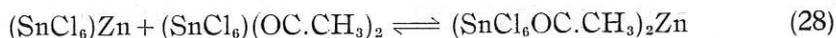
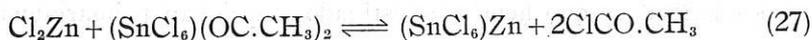


(que debe contener $(\text{SbCl}_6)(\text{OC.CH}_3)$, según 22) por adición de otra disolución de $\text{ClMg.6CH}_3.\text{COOH}$ y, respectivamente, la neutralización de una disolución de $\text{Cl}_2\text{Zn.xCH}_3\text{COOH}$ con otra de SnCl_4 . En la primera hay un solo punto de equivalencia, correspondiente al proceso



que coincide con la formación de un precipitado insoluble y moléculas de disolvente poco ionizado, lo que provoca un claro descenso de la conductividad. En la segunda, no se produce formación de precipitado y la conductividad aumenta de manera continua pues la sal formada está más disociada

que los reactivos, pero la curva presenta dos puntos de inflexión, correspondientes a los procesos sucesivos (27) y (28).



el segundo de los cuales es indicativo de la formación en disolución de una sal «ácida».

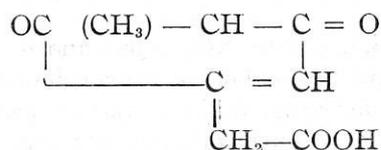
Desde luego, hemos confirmado por vía preparativa estos procesos de neutralización que llevan a la formación de una serie de halogenometalatos que no pueden prepararse en disolución acuosa, o que siendo conocidos, se obtienen mejor y más cómodamente por esta vía. Por ejemplo, hemos preparado un cierto número de sales de fórmula $(\text{TiCl}_6)\text{Me}^{\text{II}}$ y $(\text{TiCl}_5)\text{Me}^{\text{I}}$ así como $(\text{SnCl}_6)\text{Me}^{\text{II}}$. Pero sobre todo hemos conseguido demostrar la existencia de sales «ácidas» como la prevista en la ecuación (28) con la preparación, aislamiento y caracterización del producto $(\text{SnCl}_6\text{OC}\cdot\text{CH}_3)_2$ Ba que puede precipitarse de sus disoluciones en forma de eterato.

6. *El destino de los aniones de las sales atacadas por cloruro de acetilo.*
De la ecuación (5)



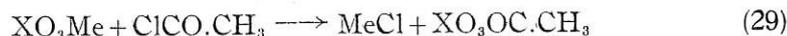
que da, de manera general, el proceso que conduce a la sustitución del anión de la sal inorgánica que reacciona por el ión Cl^- del cloruro de acetilo, se deduce que en cada caso se obtiene una disolución de la correspondiente sal de acetilo. En algunos casos, esta sal es estable y se puede aislar con facilidad, por ejemplo, con bromuros ($\text{A} = \text{Br}$) o con óxidos ($\text{A} = \frac{1}{2}\text{O}$) pues los compuestos de acetilo formados ($\text{BrCO}\cdot\text{CH}_3$ y $\text{O}(\text{OC}\cdot\text{CH}_3)_2$) son destilables sin descomposición.

Pero en otros, la estabilidad del compuesto de acetilo es más precaria. Así, hemos aislado $\text{SO}_4(\text{OC}\cdot\text{CH}_3)_2$ pero siempre mezclado con un mínimo de 15 % de impurezas procedentes de su descomposición que van desde ácido sulfoacético $\text{HO}_3\text{SCH}_2\cdot\text{COOH}$ (temperatura máxima 60°) al ácido metiónico $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$ (temperatura $60-100^\circ$) o ácido-2-metil-1-4-4pirona-6-acético (temperatura $> 140^\circ$).

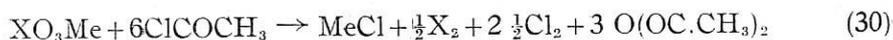


Del mismo modo aunque hemos detectado la presencia de $\text{ClO}_4(\text{OC}\cdot\text{CH}_3)$ disolución, su escasa estabilidad ha hecho infructuosos todos los intentos encaminados a su aislamiento.

Además, algunos otros aniones dan sales de acetilo tan inestables que incluso en disolución se descomponen inmediatamente. Así, todas las oxisales de los halógenos que hemos investigado reaccionan primariamente según



(X = Cl, Br, I) pero la descomposición de $\text{XO}_3\text{OC}\cdot\text{CH}_3$ es tan rápida que el proceso total observado puede representarse mejor por la ecuación



(cuando X = Cl) o cloro y otro halógeno (cuando X = Br, I). El proceso puede ser aún más complicado en el último caso, pues Cl_2 y X_2 , reaccionan para dar el correspondiente compuesto interhalogenado



que, por su parte, puede actuar sobre el cloruro metálico y disolverlo con formación de un polihalogenuro



que puede ser aislado cuando el catión Me es suficientemente voluminoso y cuanto mayor es el tamaño de X, pues ambos factores aumentan la estabilidad del compuesto $(\text{XCl}_2)\text{Me}$. Efectivamente, hemos aislado $(\text{ICl}_2)\text{NH}_4$, $(\text{ICl}_2)\text{K}$, e $(\text{ICl}_2)_2\text{Ba}$, y detectado espectroscópicamente los interhalógenos (31) en disolución además de demostrar químicamente la formación de halógenos libres, según (30), aclarando así todas las complejidades de estas reacciones y la variada composición de los productos finales, según los casos.

Operando con nitratos metálicos, el equilibrio de intercambio (5) y (6) debe de conducir primariamente a la formación de nitrato de acetilo. Lo que realmente se observa, en todos los casos, al hacer actuar cloruro de acetilo sobre nitratos metálicos es la aparición inmediata de vapores rojos de NO_2 , por lo que resulta evidente que el $\text{NO}_3\text{OC}\cdot\text{CH}_3$, primariamente formado, según (33)



se descompone en seguida, dando NO_2 como uno de los productos de descomposición. Naturalmente, nos hemos convencido de que el NO_2 es un genuino producto de la descomposición y que no proviene por ejemplo, de la oxidación de NO con el oxígeno del aire presente en el aparato de reacción. Efectivamente, la formación de NO_2 se observa aunque se excluya completamente el aire, llevando a cabo las reacciones (33) en atmósfera de CO_2 .

Se pueden proponer diferentes transcurso de reacción que justifiquen

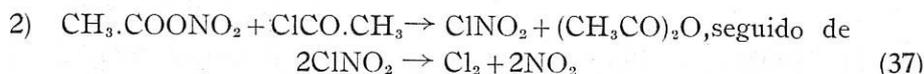
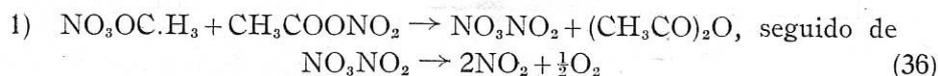
la aparición final de NO_3 . Todos ellos requieren como paso previo la isomerización del nitrato de acetilo para formar acetato de nitrilo



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



y su comportamiento como agente de nitración y no de acilación no es imaginable en un compuesto de acetilo, siendo de esperar en uno que contenga el ión NO_2^+ . Admitido, pues, el proceso (34) tenemos para la subsiguiente descomposición las dos siguientes posibilidades :

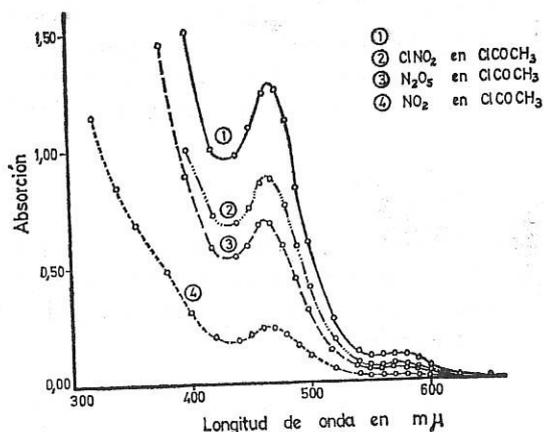


Según las dos reacciones (36) se formarían anhídrido acético y pentóxido de nitrógeno, seguido de la descomposición de éste para dar NO_2 y O_2 (el N_2O_5 sólido desprende O_2 ya a $^\circ\text{C}$), mientras las reacciones (37) llevan a anhídrido acético, cloro y dióxido de nitrógeno. Desde luego, hemos observado la formación de anhídrido acético (que queda disuelto en el exceso de cloruro de acetilo) en todas las reacciones de nitratos con cloruro de acetilo, pero esto no nos permite pronunciarnos por uno u otro esquema de descomposición, pues conviene a ambos. El N_2O_5 podría ser un compuesto intermedio de la descomposición del nitrato de acetilo pues se comporta del modo previsto. Preparado separadamente y puesto en contacto con cloruro de acetilo a temperatura ambiente, el N_2O_5 se descompone tumultuosamente, formando NO_2 y O_2 .

Sin embargo, el mecanismo (36) puede excluirse pues en las reacciones de nitratos metálicos con cloruro de acetilo no se puede demostrar la formación de oxígeno si se llevan a cabo las reacciones (33), de modo que los productos de descomposición gaseosos sean arrastrados por una corriente de CO_2 a una bureta de gases y absorbiendo con disolución de KOH no se observa la presencia de un gas no absorbible, lo que demuestra la ausencia de oxígeno.

El segundo mecanismo (37) queda afirmado, no sólo por exclusión de (36), sino por la detección de cloro entre los productos de descomposición y

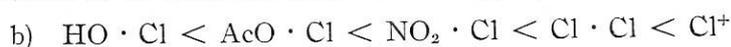
por el hecho de que los espectros de absorción de las disoluciones residuales del ataque sobre nitratos de un exceso de cloruro de acetilo, así como las de ClNO_2 , NO_2 y N_2O_5 en el mismo líquido coinciden exactamente, como puede apreciarse en la figura adjunta. Todas ellas contienen pues la misma sustancia es decir, NO_2 disuelto. El espectro de absorción del Cl_2 , formado según (37) no interfiere en la zona estudiada.



Esto nos permite, además interpretar las observaciones hechas por químicos orgánicos sobre el comportamiento del cloruro de nitrilo ClNO_2 que revelan es un mal agente de nitración y buen agente de cloración, contra lo esperado. Efectivamente, el poder nitrante debe crecer a lo largo de la siguiente serie.



mientras el de cloración debe hacerlo según



es decir, la eficacia nitrante de un compuesto XNO_2 debe aumentar con la afinidad electrónica del grupo X y la acción halogenante de un compuesto YCl debe aumentar con la afinidad electrónica de Y.

Si nosotros hacemos nuestras reacciones de cloruro de acetilo con nitratos metálicos en presencia de hidrocarburos aromáticos, se forman sus derivados clorados y nitrados pero con gran predominio de los primeros. De otra parte, la acción de ClNO_2 sobre alquilbencenos lleva también a derivados clorados con sólo pequeñas cantidades de nitrocompuestos. Ambos resultados contradicen a lo esperado, según la posición del ClNO_2 en las dos series anteriores, pero están de acuerdo con nuestra conclusión avalada espectrofotométricamente, de que ClNO_2 está completamente dissociado en Cl_2 y NO_2 en disolventes como el cloruro de acetilo, pues NO_2 es mal agente de nitración (la afinidad electrónica de X es nula, pues no existe en NO_2 puro) y Cl_2 ($\text{Cl} \cdot \text{Cl}$) es mejor agente de cloración que NO_2Cl como se ve en la segunda serie de las dadas más arriba).

Con estas consideraciones finales cedo la palabra a mi querido Maestro que aumenta mi deuda anterior con la gentileza y consideración de apadrinarme en este acto solemne.