

SOBRE LOS VOLÚMENES MOLECULARES DE ALGUNAS CUPRIAMMINAS

Por R. Portillo

(Comunicación leída en la sesión del 17 de marzo de 1933.)

Es bien conocida la propiedad que tiene el amoníaco de entrar en muchas combinaciones metálicas, en forma de molécula completa, originando esas combinaciones denominadas amminas o amoniacatos, de una manera análoga a como lo hace el agua en los hidratos cristalizados. Desde hace tiempo ha preocupado a muchos investigadores el estudio de la naturaleza de las fuerzas que ligan estas moléculas—agua o amoníaco—a la molécula soporte, estudio que ha dado como resultado todo lo que se sabe hoy sobre las llamadas valencias secundarias.

Pero, aparte el interés que pueda tener—bien grande, por cierto—el conocimiento de esta clase de ligaduras, interesa también averiguar cómo están distribuidas en la molécula total estas moléculas soportadas.

Respecto a los hidratos, sábase ya bastante sobre el particular, debido al enorme material experimental acumulado desde antiguo, y que, estudiado, ha permitido deducir algunas consecuencias interesantes, tales como la constancia del volumen molecular del agua en la generalidad de los hidratos cristalizados y su proximidad al que le corresponde en el cero absoluto (14,3), y la notable disminución de este valor cuando el agua del hidrato está tan fuertemente unida a toda la molécula, que su separación no es posible sin la destrucción de ésta.

La analogía de comportamiento entre muchas amminas metálicas y los hidratos hizo suponer que algunas de estas particularidades citadas debieran repetirse en los amoniacatos. En efecto, aun cuando hasta ahora el material experimental estudiado por los diversos investigadores no alcanza la formidable extensión que en los hidratos, ya es lo bastante considerable para que puedan hacerse deducciones semejantes. Así, según las investigaciones, primero de F. Ephraim (1), y posteriormente de Clark (2), Biltz (3) y otros, el volumen molecular que parece ocupar el

amoníaco en los diversos amoniacatos oscila entre 18 y 24, siendo así que el volumen molecular correspondiente al NH_3 en el cero absoluto es 19,1 (1).

Si se consideran los trabajos de los citados autores se observa inmediatamente que, aun cuando el número de amoniacatos estudiados es grande, no lo es tanto que no adolezca de ciertas limitaciones. Así, fuera de las amminas de Ni, Co, Cr, etc., que han sido estudiadas de una manera sistemática con bastante extensión (2) las de los demás metales sólo aisladamente, y en muy escasisima amplitud, han merecido la atención del estudio. Tal es el caso, por ejemplo, de las amminas de cobre, de que nos venimos ocupando hace años, y cuyo estudio referente al volumen ocupado por el NH_3 en una serie de diversas de ellas es el objeto de la presente nota.

A consecuencia de un trabajo realizado por nosotros hace tiempo al iniciar nuestras investigaciones en estos complejos (3), tuvimos ocasión de señalar, al calcular el VM del NH_3 en las amminas, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ y $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$, que los valores encontrados—14,2 y 16,5—eran extremadamente bajos respecto al que debiera corresponder, según lo previsto por la regla de Ephraim-Biltz.

Ante tal anomalía, y con el fin de comprobar si era que el cobre hacía excepción a dicho comportamiento (4), hicimos el propósito de calcular los valores VM del NH_3 en una serie de cupriamminas lo más numerosa posible; pero la simple inspección de los datos experimentales que necesitábamos para este trabajo nos dió el motivo del mismo, ya que la falta casi absoluta de medidas de densidad en estas combinaciones o la escasa confianza que por su antigüedad merecían las existentes (5) nos obligó a la preparación de un amplio número de ellas—unos 14 ó 15 cupriamoniacatos—, de diferente índice de coordinación—6,4 y 2—, a fin de averiguar el VM del NH_3 ocupado en esa clase de combinaciones.

Hemos de señalar, sin embargo, que la serie de compuestos estudiados no es todo lo extensa que nosotros hubiéramos deseado, ni, además, todo lo completa, en parte, porque la preparación de muchas de ellas presentan dificultades; en parte también porque la inestabilidad de algunas

(1) *Z. phys. Chem.*, 81, 513 (1912). B. 46, 3.103, 3.742 (1913).

(2) *J. Am. Chem. Soc.*, 42, 2.483 (1920).

(3) *Z. anor. Chem.*, 119, 115 (1921); 130, 93 (1923).

(1) Sudgen: *J. Chem. Soc.*, 1, 797 (1927).

(2) Ver, por ejemplo, Biltz. *Z. anor. Chem.*, 130, 93 (1923).

(3) R. Portillo: *An. Soc. Esp. Fis. Quím.*, 27, 544 (1929).

(4) El cálculo fué hecho con arreglo a la densidad del $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dada por Playfair y Joule. *Chem. Soc. Memoirs*, 2, 401 (1848), tomada del *Gmelin Kraut's*. La densidad hallada por nosotros para esta combinación (véase tabla IX de este trabajo) difiere bastante de la de dichos autores.

(5) Véase la nota precedente.

es tal que no es posible manejarlas, y, en fin, porque, desgraciadamente, la serie completa de amminas 2, 4, 6, falta en casi todas las combinaciones. En el presente trabajo las amminas de que nos ocupamos son de las corrientes, y cuya preparación no presenta dificultad ninguna.

Como se sabe, el volumen aparente ocupado por el amoniaco en una combinación se deduce fácilmente sin más que restar del VM experimental del amoniaco $\left(\frac{PM}{D}\right)$ el VM correspondiente a la combinación

sin amoniaco. Este medio, excelente cuando experimentalmente puede determinarse el VM de la combinación exenta de amoniaco, es inadecuado cuando, por las razones que sean, esto no puede lograrse. Tal es el caso, por ejemplo, del yoduro cúprico (CuI_2), que no es posible obtenerlo, y que, sin embargo, produce amminas de cierto grado de estabilidad, y del nitrato o perclorato cúprico, cuya sal anhidra no puede conseguirse, por muy cuidadosamente que se intente la deshidratación.

En tales casos es preciso, para poder realizar la resta mencionada, averiguar el volumen molecular teórico que debiera corresponder a dichas combinaciones, bien por suma de los volúmenes atómicos en el cero absoluto de los elementos que la forman, bien sustrayendo del VM experimental de uno de los hidratos conocidos, el VM correspondiente a las moléculas de agua que sea preciso sustraer. En la tabla I van indicadas las cupriamminas cuyas densidades se han determinado en este trabajo, y al lado de cada cual, aquella combinación cuyo VM, deducido unas veces experimentalmente y otras teóricamente, según se indique en la llamada correspondiente, nos permite calcular el volumen aparente por molécula de NH_3 .

TABLA I

Combinación	P. Mol.	D ₄ ²⁵	V. Mol.	Combinación	P. Mol.	D ₄ ²⁵	V. Mol.	Δ/NH_3
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	236,6	1,48	159,8	CuCl_2	134,5	3,38	(1) 39,8	20,0
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	366,6	1,67	142,1	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	170,5	2,51	67,9	18,5
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$	168,6	2,32	72,6	CuCl_2	134,5	3,38	39,8	16,4
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	325,6	1,89	174,1	CuBr_2	223,4	4,77	46,8	21,2
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}_2$	257,4	3,12	82,2	CuBr_2	223,4	4,77	46,8	17,7
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$	419,6	2,14	196,1	CuI_2	—	—	(2) 55,7	23,4
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$	364,3	1,60	228,9	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	262,5	—	(3) 81,3	24,6
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	366,2	1,88	194,7	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	308,5	—	(4) 109,7	21,2
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$	330,6	1,95	169,5	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	262,5	—	81,3	22,1
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$	255,7	1,91	133,9	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	187,6	—	(5) 60,9	18,2
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$	221,0	2,17	102,1	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	187,6	—	60,9	20,6
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	245,7	1,79	137,3	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	177,6	3,14	(6) 56,5	20,2
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{SO}_4$	193,7	2,38	81,3	CuSO_4	159,6	3,54	(7) 45,0	18,1
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	292,9	1,99	147,2	CuSeO_4	206,7	—	(8) 72,7	18,6
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SeO}_4$	274,9	1,95	141,0	CuSeO_4	206,7	3,54	(9) 58,4	20,6
Valor medio = 20,1								

Como puede verse, el valor medio que se alcanza para el volumen molecular del amoniaco en la serie de cupriamminas estudiada es 20,1, valor muy próximo al que le corresponde en el cero absoluto, y de acuerdo, por tanto, con la suposición de Biltz y Ephraim.

Pero algo más parece deducirse cuando, en vez de considerar las anteriores cupriamminas en su conjunto, las agrupamos con arreglo a su distinto grado de amminación o, lo que es lo mismo, según su diferente índice de coordinación. Basta la simple inspección de las tablas II, III y IV para observar que parece existir una cierta analogía de capacidad espacial para el NH_3 , según el número de moléculas de éste que ligue el átomo de cobre; así, los valores máximos, casi sin excepción ninguna, son alcanzados por aquellas cupriamminas de mayor índice de coordinación; sigue, en orden decreciente—y aquí son más frecuentes

(1) Según Biltz: *Z. anorg. Chem.*, 164, 296 (1927).

(2) Deducido por suma de volúmenes atómicos en el cero absoluto

(3) Por resta del VM del hexahidrato del VM de $6\text{H}_2\text{O}$ en el cero absoluto.

(4) Calculado por sustracción del $6\text{H}_2\text{O}$ el VM de $4\text{H}_2\text{O}$.

(5) Idem por sustracción del VM del $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ del VM de $3\text{H}_2\text{O}$.

(6) *An. Soc. Españ. Fis. Quím.*, t. XXV, 553 (1927).

(7) Loc. cit.

(8) Por adición al VM del CuSeO_4 el VM del agua en el cero absoluto.

(9) Este trabajo, tabla IX.

las excepciones—el grupo de las tetramminas (tabla III), y finalmente, el de las diamminas (tabla IV), con valores francamente más bajos.

La confirmación de este hecho parece demostrarse más palmariamente cuando se toman los valores medios del VM del NH_3 correspondientes a cada grupo de cupriamminas, evidenciándose cómo el VM del amoníaco pasa del valor 22,6 que tiene en las hexamminas al de 18,2 en las diamminas, pasando por el intermedio 19,8 que corresponde a las tetramminas.

Según esto, parece deducirse que el volumen molecular aparente del amoníaco tiende a cambiar al variar el índice de coordinación del complejo; sin embargo, y aun cuando este hecho no sea de señalar sólo en las cupriamminas (1), el número de casos estudiados es insuficiente para aventurarse a darle carácter de regla general. Nosotros nos concretamos únicamente a señalar el hecho en las cupriamminas, objeto de nuestro estudio.

TABLA II

Hexamminas

Combinación	P. Mol.	D_4^{25}	V. Mol.	Δ/NH_3
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	236,0	1,48	159,8	20,0
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	325,6	1,87	174,1	21,2
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$	419,6	2,14	196,1	23,4
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$	364,6	1,50	228,0	24,6
Valor medio = 22,6				

TABLA III

Tetramminas

Combinación	P. Mol.	D_4^{25}	V. Mol.	Δ/NH_3
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	238,5	1,68	142,1	18,5
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	366,6	1,88	194,7	21,20
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$	330,6	1,95	169,5	22,10
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$	255,7	1,91	133,9	18,20
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	245,7	1,79	137,3	20,2
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	202,9	1,99	147,2	18,6
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SeO}_4$	274,9	1,95	141,0	20,6
Valor medio = 19,8				

(1) Véase, por ejemplo, W. R. Live: "The amines of magnesium perchlorate".—*Diss. Doc. Phil. Columbia University*, 1928, y los diversos trabajos de Biltz, Ephraim, Clark, etc., etc.

TABLA IV

Diamminas

Combinación	P. Mol.	D_4^{25}	V. Mol.	Δ/NH_3
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$	168,6	2,32	72,6	16,4
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}_2$	257,4	3,12	82,2	17,2
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$	221,6	2,17	102,1	20,6
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{SO}_4$	193,7	2,38	81,3	18,1
Valor medio = 18,2				

También juzgamos digno de señalar el hecho siguiente: si agrupamos las distintas cupriamminas como se indica en la tabla V, es decir, dentro de cada grupo de coordinación, en relación al VM creciente del radical ácido (hecha excepción de la valencia), nos encontramos que, salvo excepciones, también parece existir cierta dependencia entre el VM del NH_3 y la capacidad espacial del anión, tendiendo a aumentar aquél cuando crece el valor de éste.

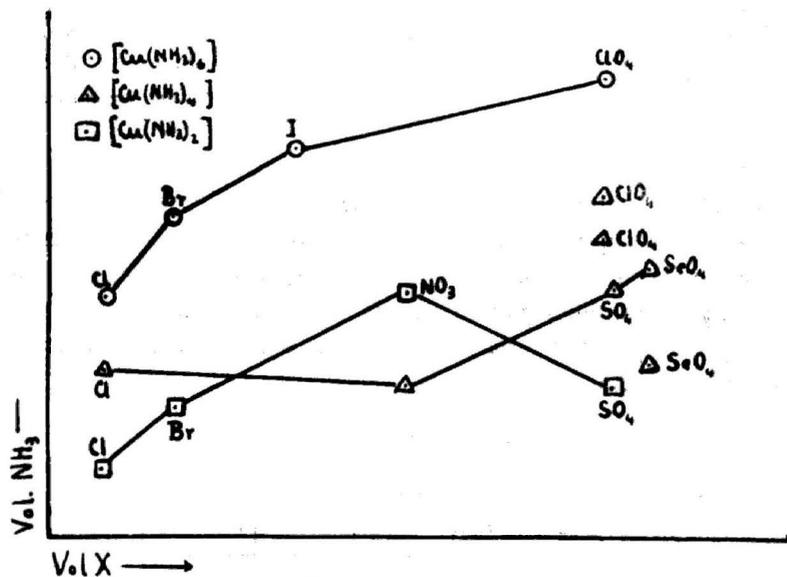
TABLA V

Combinación	Vol. X	Vol. NH_3
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	16,3	20,0
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	19,3	21,2
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$	24,3	23,4
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$	37,5	24,6
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	16,3	18,5
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$	27,5	18,20
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	37,5	21,20
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$	37,5	22,10
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	37,8	20,2
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	39,3	18,6
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SeO}_4$	39,3	20,6
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$	16,3	16,4
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}_2$	19,3	17,7
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$	27,5	20,6
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{SO}_4$	37,8	18,1

La representación gráfica de esta dependencia está dada en la figura 1. Como puede verse, donde aparece más clara esta supuesta regularidad es en las hexamminas, y después en las diamminas, puesto que las

tetramminas presentan excesivas divergencias, quizá debidas a la presencia en casi todas ellas de alguna molécula de agua que entorpezca o enmascare dicha regularidad (1).

Desde luego conviene señalar que esta variación obsérvase en nuestras cupriamminas entre el VM del NH_3 y el VM del radical ácido; se



observa también en algunos otros amoniacatos metálicos, tales como, por ejemplo, en las series estudiadas por Biltz (2), en las que, para los haluros, el VM del NH_3 cambia, como puede verse, del modo que sigue:

Combinaciones de	Cl	Br	I
Co III.....	17	18	19
Cr III.....	17,5	19	22
Co II.....	20	21	24

Según esto, la dependencia entre el VM del grupo NH_3 y el VM del radical ácido en las amminas de cobre sería sólo un caso particular de algún hecho general en los amoniacatos metálicos, quizá todavía no ampliamente confirmado por escasez de datos experimentales.

Sólo a título de curiosidad hemos aplicado asimismo a las amminas

(1) Una mayor regularidad en la mencionada representación gráfica resulta al tomar en consideración la valencia del anión. Véase R. Portillo, *Rev. Ac. Ciencias de Madrid*, tomo XXX, pág. 439.

(2) *Z. anorg. Chem.*, 164, 254 (1927).

de cobre que mencionamos la fórmula de Saslawsky (1) referente a las contracciones de volumen experimentadas por las combinaciones. La fórmula es $C = \frac{V \cdot M}{\Sigma V \cdot A}$ (2), y en las tablas siguientes van expuestos los resultados obtenidos por el cálculo:

TABLA VI

Combinación	Vol. Mol.	Σ Vol. At.	C
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	159,8	300,1	0,53
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	174,1	306,1	0,56
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$	196,1	316,1	0,62
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$	228,9	381,7	0,59

TABLA VII

Combinación	Vol. Mol.	Σ Vol. At.	C
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	142,1	274,2	0,51
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$	133,9	266,9	0,50
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	137,3	267,8	0,51
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	147,2	270,7	0,54
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SeO}_4$	141,0	—	—
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	194,7	356,5	0,54
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$	159,5	—	—

TABLA VIII

Combinación	Vol. Mol.	Σ Vol. At.	C
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$	72,6	125,8	0,49
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}_2$	82,2	131,8	0,62
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$	102,1	179,4	0,57
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{SO}_4$	81,3	149,5	0,54

Observando las precedentes tablas apenas si puede deducirse algo de ello. Parece, en efecto, existir una cierta uniformidad en la contracción para cada grupo de combinaciones; pero las excepciones son tan numerosas, que es imposible aventurar ninguna consecuencia.

* * *

Antes de terminar, vamos a hacer algunas indicaciones referentes a

(1) *Z. anorg. Chem.*, 120, 77 (1922).

(2) VM = volumen molecular. Σ VA = suma volúmenes atómicos.

la técnica seguida en la determinación de las densidades de las cupriamminas objeto de nuestro estudio. Como ya se ha indicado anteriormente, la mayor parte de los valores obtenidos por nosotros, y que se dan en la tabla IX, han sido obtenidos por primera vez, ya que, de la casi totalidad de los complejos citados, apenas si existía algún dato perdido en la bibliografía.

Sin embargo, es conveniente hacer constar que, no obstante el cuidado con que se ha procurado operar en la determinación de todas las densidades, desgraciadamente no puede darse una extraordinaria exactitud a los valores encontrados, por la sencilla razón de que es imposible en la mayoría de los casos mantener inalterable el complejo en el curso de la manipulación.

En efecto, es bien sabido que no todas las cupriamminas tienen el mismo grado de estabilidad; la mayor parte de ellas, ya en las condiciones ordinarias se descomponen fácilmente, y en especial las de índice de coordinación más elevado ceden con gran rapidez parte del amoníaco que contienen. Se comprende que, al hacer el vacío en el picnómetro para sustraer el aire que encierra el compuesto, la cantidad de amoníaco que pierda la cupriammina dependerá del grado de enrarecimiento y del tiempo que se mantenga éste. Como este error no puede evitarse nunca en tanto se siga el método picnométrico, a fin de aminorarlo en lo posible y al mismo tiempo hacer los resultados comparables, hemos operado al principio, y con todas las combinaciones, con un pequeño desecador de llave a esmeril provisto de un pequeño manómetro de mercurio, que nos indicaba en todos los casos la misma presión de Hg. Con objeto de mantener al mismo tiempo una temperatura baja durante la operación de vacío, se sumergía todo el conjunto en una vasija de hielo fundente.

Hemos podido observar durante las numerosas experiencias que se han realizado que, forzando la extracción de aire hasta que las burbujas que rompen en la superficie del líquido de desplazamiento sean muy grandes y parezcan proceder de toda la masa sólida, los valores que se encuentran parecen aproximarse a un valor límite. Muchas medidas llevadas a cabo en las condiciones ordinarias, es decir, prescindiendo del uso del manómetro y operando a la temperatura del ambiente, nos han dado valores que, aunque difieren algo de los obtenidos, como se ha dicho, la diferencia es de tal naturaleza, que no merece la pena de operar en aquellas condiciones para lograr la problemática precisión que pueda alcanzarse.

Junto a las densidades de los cupriamoniacatos que mencionamos in-

cluimos también las densidades de algunas sales cúpricas que asimismo hemos determinado. Para la mayoría de estas últimas faltan en la bibliografía indicaciones sobre esta constante, y en aquellas en que se señala algún valor, salvo contadísimas excepciones, es tan antiguo que hemos preferido comprobarlo nosotros, operando con sales de gran estado de pureza.

Como líquido de desplazamiento se ha empleado, en la casi totalidad de los casos, toluenos de densidad previamente determinada; sólo en un único caso, y por circunstancias especiales, se empleó vaselina líquida, y esto, debido a que el bromuro cúprico —del cual no hemos podido encontrar, acerca de su densidad, ninguna referencia— es sensiblemente soluble en tolueno, benzol, éteres de petróleo, etc., etc. El valor que consignamos para la densidad de dicha sal cúprica, únicamente debe tomarse como aproximado.

TABLA IX

Combinación	P. sust. — Gramos	Liq. despl. — Gramos	D ₄ ²⁵	Media	Observaciones (*)
[Cu(NH ₃) ₆]Cl ₂	1,7373	1,0065	1,48	1,48	Tol. d ₄ ²⁵ = 0,8594
	2,5302	1,4586	1,49		"
	2,6228	1,5243	1,48		Tol. d ₄ ²⁵ = 0,8618
	2,7134	1,5709	1,48		"
[Cu(NH ₃) ₄]Cl ₂ H ₂ O.	3,6629	1,8758	1,678	1,67	Tol. d ₄ ²⁵ = 0,8594
	3,6168	1,8507	1,679		"
[Cu(NH ₃) ₂]Cl ₂	1,6942	0,6291	2,321	2,31	Tol. d ₄ ²⁵ = 0,8618
	1,3774	0,5106	2,324		"
	2,2926	0,8530	2,316		Tol. d ₄ ²⁵ = 0,8618
	2,4338	0,9074	2,311		"
[Cu(NH ₃) ₆]Br ₂	2,8042	1,2756	1,89	1,89	Tol. d ₄ ²⁵ = 0,8618
	2,4098	1,1002	1,89		"
[Cu(NH ₃) ₂]Br ₂	4,0042	1,1014	3,133	3,12	"
	2,3198	0,6393	3,128		"
	1,7136	0,4710	3,135		"
	2,9416	0,8109	3,118		Tol. d ₄ ²⁵ = 0,8594

Combinación	P. sust. — Gramos	Liq. despl. — Gramos	D ₄ ²⁵	Media	Observaciones (*)
[Cu(NH ₃) ₆]I ₂	4,1397 3,5456 3,4947	1,6512 1,4141 1,4049	2,15 2,15 2,13	2,14	Tol. d ₄ ²⁵ = 0,8618
[Cu(NH ₃) ₆](ClO ₄) ₂	2,4424 2,0328	1,3113 1,0926	1,601 1,604	1,60	Tol. d ₄ ²⁵ = 0,8594 Tol. d ₄ ²⁵ = 0,8618
[Cu(NH ₃) ₄](ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O	2,7575 3,8374 3,4058 2,8042 2,4198	1,2594 1,7536 1,5573 1,2756 1,1002	1,881 1,880 1,879 1,895 1,895	1,88	Tol. d ₄ ²⁵ = 0,8594 " " " " Tol. d ₄ ²⁵ = 0,8618 " "
[Cu(NH ₃) ₄](ClO ₄) ₂	2,1892 2,7492 1,7490 2,6039	0,9642 1,2103 0,7703 1,1526	1,951 1,952 1,949 1,947		Tol. d ₄ ²⁵ = 0,8594 " " " " " "
[Cu(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂	2,8640 4,2316 2,6777	1,2894 1,9060 1,2063	1,914 1,912 1,913	1,91	" " " " " "
[Cu(NH ₃) ₂](NO ₃) ₂	4,3114 2,3809 2,1004	1,7126 0,9429 0,8332	1,169 2,176 2,172	2,17	" " " " " "
[Cu(NH ₃) ₄]SO ₄ ·H ₂ O	1,8300 2,6218 2,3155 2,9052	0,8728 1,2542 1,1108 1,3930	1,792 1,796 1,796 1,797	1,79	Tol. d ₄ ²⁵ = 0,8594 " " Tol. d ₄ ²⁵ = 0,8618 " "
[Cu(NH ₃) ₂]SO ₄	2,2824 2,5684	0,8318 0,9256	2,364 2,391	2,38	" " " "

(*) Algunas de las medidas que se consignan en esta tabla han sido realizadas por la Srta. Aragonés y el Sr. De Andrés, a quienes me es grato expresar mi reconocimiento por su cuidadosa ayuda.

Combinación	P. sust. — Gramos	Liq. despl. — Gramos	D ₄ ²⁵	Media	Observaciones (*)
[Cu(NH ₃) ₄]SeO ₄	2,3322 2,7568	1,0274 1,2130	1,956 1,958	1,95	" " " "
[Cu(NH ₃) ₄]SeO ₄ ·H ₂ O	2,4884	1,0721	1,904	1,99	Tol. d ₄ ²⁵ = 0,8594
CuCl ₂ ·2H ₂ O	4,8650 4,6216	1,6625 1,5805	2,515 2,514	2,51	" " " "
CuBr ₂	3,3030 3,7628	0,5746 0,6598	4,79 4,75	4,77	Parafina líquida d ₄ ²⁵ = 0,8334
Cu(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O (r)	2,4181 3,1292	0,9337 1,2085	2,225 2,225	2,22	Tol. d ₄ ²⁵ = 0,8594 " "
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	3,7217 3,6903	1,2749 1,3630	2,326 2,326	2,32	" " " "
CuSeO ₄	3,0738 3,9473	0,7474 0,7158	3,544 3,548	3,54	Tol. d ₄ ²⁵ = 0,8618 " "

Volúmenes atómicos y moleculares empleados en este trabajo

H = 10,3	I = 24,3	H ₂ O = 14,3
O = 10,2	S × 15,5	SO ₄ = 37,8 (2)
N = 12,5	Se × 16,5	SeO ₄ = 39,3
Cl = 16,3	Cu = 7,1	NO ₃ = 27,5
Br = 19,3	NH ₃ = 19,1	ClO ₄ = 37,5

Madrid. Laboratorio de Análisis Química y Técnica física de la Facultad de Farmacia.

(1) R. Portillo y L. Alberola: *An. Soc. Esp. Fís. Quím.*, 28, 1.117 (1930).

(2) Los VM de estos radicales ácidos son valores medios deducidos de considerar un buen número de sus sales correspondientes.